

Untersuchung der schnellen Gitteraufheizung in dünnen (Halb-)Metallfilmen mit Hilfe zeitaufgelöster Elektronenbeugung

Von der Fakultät für Physik
der Universität Duisburg-Essen genehmigte

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

von

MANUEL LIGGES

aus Essen

Referent: Prof. em. Dr. Dietrich von der Linde

Korreferent 1: Prof. Dr. Michael Horn-von Hoegen

Korreferent 2: Prof. Dr. Andrea Cavalleri

Vorsitzender des Prüfungsausschusses: Prof. Dr. Stefan Thomae

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Juli 2009

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig ohne unzulässige Hilfe Dritter und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche explizit kenntlich gemacht. Die vorliegende Arbeit wurde weder im Aus- noch im Inland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Essen, August 2009

Für Katja.

Inhaltsverzeichnis

Inhalt	vi
1 Einleitung	1
1.1 Zeitaufgelöste Elektronenbeugung	3
1.2 Abgrenzung von der zeitaufgelösten Röntgenbeugung	7
1.3 Zielsetzung und Einordnung dieser Arbeit	10
2 Physikalische Grundlagen	13
2.1 Elektronenbeugung	13
2.1.1 Bragg-/Laue-Bedingung	15
2.1.1.1 Ewald-Konstruktion und der „Thin-Film-Effect“ . . .	17
2.1.2 Strukturfaktor	20
2.1.3 Atomarer Streufaktor	21
2.1.4 Inelastische Streuprozesse	24
2.1.5 Mittlere Freie Weglänge	25
2.2 Debye-Waller-Effekt	27
2.2.1 Debye´sche Approximation der spezifischen Wärme	29
2.3 Erzeugung und Dynamik ultrakurzer Elektronenimpulse	31
2.3.1 Photoemission und Beschleunigung	32
2.3.2 Raumladungseffekte	33
2.4 Schnelle Gitteraufheizung nach optischer Anregung	37
2.4.1 Experimentelle Beobachtung des Kopplungsverhaltens	39

2.4.2	Das Zwei-Temperatur-Modell	41
2.4.2.1	Quellterm	42
2.4.2.2	Räumliche Diffusion	43
2.4.2.3	Wärmekapazitäten	44
2.4.2.4	Elektron-Phonon-Kopplungskonstante	45
2.4.2.5	Lösung des 2TM	46
3	Experimenteller Aufbau	49
3.1	Überblick	49
3.1.1	CPA-Lasersystem	51
3.1.2	Elektronenquelle	53
3.1.2.1	Photokathode und Beschleunigungsregion	53
3.1.3	Detektion	56
3.1.3.1	Optisch induzierter Untergrund	57
3.1.4	Magnetische Fokussierung	60
3.2	Optischer Aufbau und Diagnostik	63
3.3	Bestimmung der Anzahl der Elektronen pro Impuls	66
3.4	Lang- und Kurzzeitstabilität der Quelle	69
3.5	Bestimmung des zeitlichen und räumlichen Überlapps	73
3.6	„Velocity mismatch“ und zeitliche Auflösung	79
3.7	Probenpräparation	80
4	Zeitaufgelöste Messungen	83
4.1	Messungen an polykristallinen Metallfilmen	83
4.1.1	Behandlung des Signaluntergrundes	86
4.1.2	Gold	88
4.1.3	Kupfer	93
4.2	Vergleich mit dem Zwei-Temperatur-Modell	97
4.3	Messungen an epitaktisch gewachsenen Wismut-Schichten	100
4.3.1	Interpretation der Beugungsbilder	100

4.3.2	Debye-Waller-Messungen	103
4.3.2.1	22 nm Schichtdicke	104
4.3.2.2	15 nm Schichtdicke	106
4.3.2.3	25 nm Schichtdicke	107
4.3.3	Schichtdickenabhängigkeit	109
4.4	Thermisch induzierte Änderungen der Streuquerschnitte	114
5	Zusammenfassung und Ausblick	121
5.1	Zusammenfassung der Resultate	121
5.2	Ausblick	124
5.2.1	Verbesserung der Zeitauflösung in TED	124
5.2.2	Zeitaufgelöste Transmissionsmessungen	125
5.2.3	Experimente in reflektiver Geometrie (RHEED)	126
A	Experimente in reflektiver Geometrie (RHEED)	129
A.1	Velocity mismatch	129
A.2	Schräggestellte Intensitätsfronten	132
A.3	Optischer Nachweis der Schrägstellung	136
A.4	UHV-taugliche Elektronenquelle	138
	Danksagung	142
	Literaturverzeichnis	145

Kapitel 1

Einleitung

Die Aufheizung von Materie durch Bestrahlung mit Licht ist ein uns wohlbekanntes, alltägliches Phänomen. Sei es nun das schwarz lackierte Auto welches sich in der Mittagssonne aufheizt, die Plastik-Wasserflasche die unter der Schreibtischlampe schmilzt oder einfach der Gang zum Solarium. Alle diese Wechselwirkungsprozesse haben eines gemeinsam: Die Bestrahlung durch die uns alltäglich umgebenden natürlichen und künstlichen Lichtquellen findet quasi-kontinuierlich, also langsam statt. Ein durch solche Prozesse aufgeheizter Körper befindet sich zu jeder Zeit beinahe im thermodynamischen Gleichgewicht.

Was aber passiert, wenn die Bestrahlung schockartig, d.h. auf einer Zeitskala viel kleiner als der Thermalisierungszeit stattfindet? Das elektromagnetische Feld des Lichtes wechselwirkt zunächst nur mit dem elektronischen System des Festkörpers, während das Gittersystem aufgrund seiner Trägheit kaum beeinflusst wird. Der Körper befindet sich nun für kurze Zeiten in einem extremen Nichtgleichgewichtszustand: Das elektronische System wird stark angeregt, während das Gittersystem kalt bleibt.

Es findet nun ein Energieaustausch zwischen dem elektronischen und dem phononischen System auf der Zeitskala von einigen hundert Femtosekunden ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$)

bis zu einigen zehn Pikosekunden ($1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ s}$) statt. Dieser Energieaustausch beruht auf der Elektron-Phonon-Wechselwirkung, und endet, wenn beide Teilsysteme des Körpers die selbe Temperatur erreicht haben. Um diese Dynamik beobachten zu können bedarf es Experimenten mit hoher zeitlicher Auflösung.

Während die Beobachtung des zeitlichen Verlaufes der elektronischen Temperatur (bspw. durch optische Reflektivitätsmessungen) bereits vor rund 20 Jahren realisiert wurde, widmeten sich bisher nur wenige Arbeiten dem Aufheizen des Gittersystems. Hierzu sind Methoden notwendig, die das Gittersystem unabhängig von den Einflüssen des elektronischen Systems zeitaufgelöst beobachten können.

Durch die kürzlich erzielten Fortschritte [60, 67] in der Methodik der zeitaufgelösten Elektronenbeugung ergibt sich eben diese Möglichkeit. Dünne Festkörperfilme werden zunächst durch Beschuss mit ultrakurzen Laserimpulsen in einen Nichtgleichgewichtszustand zwischen elektronischer- und Gittertemperatur versetzt. Die anschließende Gitteraufheizung wird mit Sub-ps zeitlicher Auflösung anhand des Debye-Waller-Effektes im Elektronenbeugungsbild beobachtet. Die so gewonnenen Daten erlauben Rückschlüsse auf die Elektron-Phonon-Kopplung in den untersuchten Materialien.

In dieser Arbeit wurde eine Elektronenbeugungsapparatur aufgebaut und zur Untersuchung des Kopplungsverhalten in Gold, Kupfer, Silber und Wismut verwendet. Die Resultate dieser Messungen zeigen zu einem Teil Übereinstimmungen mit den Ergebnissen optischer Reflektivitätsmessungen [78, 79] und zum anderen Teil ein bisher nicht beobachtetes Kopplungsverhalten.

Diese Arbeit ist in fünf Kapitel gegliedert. Dem vorliegenden Kapitel schließt sich das zweite Kapitel an, in dem die physikalischen Grundlagen der Elektronenbeugung, der Erzeugung und Dynamik ultrakurzer Elektronenimpulse und der schnellen Gitteraufheizung nach optischer Kurzimpulsanregung erklärt werden.

Das dritte Kapitel beschreibt den in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Aufbau. Es werden Grenzen und Möglichkeiten diskutiert und Verbesserungsvorschläge angegeben.

Im vierten Kapitel werden die Resultate zeitaufgelöster Messungen an den Metall- und Bi-Filmen zusammengefasst und diskutiert.

Das fünfte - und letzte - Kapitel stellt die Ergebnisse dieser Arbeit zusammenfassend dar. Ein kurzer Ausblick auf eine Erweiterung der Anwendungsmöglichkeiten der Technik und ein konkreter Ausblick auf einen verbesserten experimentellen Aufbau sowie zur Übertragung hoher Zeitauflösung auf Experimente in reflektiver Beugungsgeometrie (RHEED) wird gegeben. Im Anhang findet sich ein weiteres, kurzes Kapitel welches technische Details zu diesen neuartigen Experimenten darstellt. Erste Vorarbeiten zur Realisierung der hohen Zeitauflösung in dieser Geometrie sind im Rahmen dieser Arbeit geleistet worden.

1.1 Zeitaufgelöste Elektronenbeugung

Das Grundkonzept hinter der Methode der zeitaufgelösten Elektronenbeugung ist verhältnismässig einfach. Durch den Einsatz ultrakurzer Laserimpulse werden räumlich atomar auflösende Elektronenbeugungsexperimente mit einer hohen Zeitauflösung im ps-fs Bereich kombiniert. Durch diesen Zusammenschluss atomarer zeitlicher und räumlicher Auflösung eröffnen sich Anwendungsfelder, welche bisher nur der zeitaufgelösten Röntgenbeugung zugänglich waren.

Zahlreiche Elektronenbeugungs-Methoden sind heutzutage standardmässig im Einsatz. Ein Beispiel ist LEED (Beugung niederenergetischer Elektronen, **L**ow **E**nergy **E**lectron **D**iffraction), eine Methode die mittlerweile ein Standardwerkzeug zur Untersuchung der Struktur und Qualität von Oberflächen darstellt. Niederenergetische Elektronen mit einigen zehn bis hundert eV kinetischer Energie werden hier senkrecht auf die zu untersuchende Oberfläche geschossen, und das resultierende Beugungsbild wird in Rückstreuung beobachtet. Aufgrund der geringen Eindringtiefe der Elektronen spiegelt das Beugungsbild hier lediglich die Oberflächenstruktur wieder.

Eine andere oberflächenempfindliche Technik stellt die reflektive Beugung hochenergetischer Elektronen dar (**R**eflection **H**igh **E**nergy **E**lectron **D**iffraction, RHEED). Hier werden hochenergetische Elektronen mit einigen keV kinetischer Energie unter streifendem Einfall auf die zu untersuchende Oberfläche eingestrahlt und das resultierende Beugungsbild in Reflexion beobachtet. Ein Vorteil gegenüber LEED besteht hier darin, dass vor der Probe keinerlei Aperturen oder andere behindernde Komponenten angebracht werden müssen, so dass das Probenmaterial während des Messvorganges bearbeitet und manipuliert werden kann. So lässt sich beispielsweise das Wachstum dünner Schichten direkt und in Echtzeit beobachten.

Die Elektronenbeugung an Materialien in der Gasphase liefert Strukturinformationen über Moleküle. Durch die zufällige Orientierung der Gasmoleküle gegenüber dem Elektronenstrahl bestehen die Beugungsbilder hier aus konzentrischen Ringen, die Aufschluss auf den mittleren Molekülabstand und die Anordnung der Atome innerhalb des Moleküls liefern.

Auch Festkörper lassen sich mit Hilfe der Beugung hochenergetischer Elektronen in Transmission untersuchen. Hierfür sind sehr dünne Proben von einige zehn Nanometer Schichtdicke erforderlich. Hochenergetische Elektronen mit einigen zehn

keV kinetischer Energie werden durch die dünnen Filme hindurchgeschossen und erzeugen hinter der Probe ein Beugungsbild. Diese Technik wurde in dieser Arbeit verwendet.

Alle hier angesprochenen Methoden wurden bereits erfolgreich durch eine Zeitauflösung im Nano- bis Femtosekundenbereich ergänzt. Durch den Einsatz des sogenannten Anrege-Abfrage-Verfahrens, in dem stroboskopartig Momentaufnahmen der atomaren oder molekularen Konfigurationen aufgezeichnet werden können, lassen sich die zeitliche Entwicklung der beobachteten Struktur nach optischer Anregung direkt verfolgen. Die zeitliche Auflösung solcher Experimente ist hierbei durch die Dauer der abfragenden Impulse - in diesem Fall Elektronenimpulse - bestimmt. In allen hier erwähnten Methoden ergeben sich unterschiedliche Probleme bei der Erzeugung solcher ultrakurzer Elektronenimpulse, die im Rahmen dieser Arbeit behandelt werden.

Die ersten zeitaufgelösten Transmissions-Elektronenbeugungsexperimente sind 1984 von Williamson und Mourou [1] durchgeführt worden. Durch die Bestrahlung von dünnen Aluminium-Filmen mit ps-Laserimpulsen konnte hier der laserinduzierte Schmelzvorgang - mit einer zeitlicher Auflösung im Bereich von 20 bis 100 ps - direkt beobachtet werden.

Einen großen Fortschritt auf dem Gebiet der zeitaufgelösten Elektronenbeugung stellte die Arbeit von Siwick und Mitarbeitern [60, 67] dar. Knapp 20 Jahre nach den ersten Arbeiten von Williamson und Mourou gelang es ihnen durch eine detaillierte Analyse der zeitlichen Dynamik ultrakurzer Elektronenimpulse und der Lösung einiger grundlegender experimenteller Probleme, die Zeitauflösung in Transmissionsgeometrie in den Bereich von rund 600 fs zu treiben. Mit dieser hohen Zeitauflösung wurde das Experiment von Williamson und Mourou wiederholt. Es konnte gezeigt werden, dass die langreichweitige Ordnung der Atome innerhalb von 3.5 ps verloren geht und ein Fest-Flüssig-Phasenübergang stattfindet [2].

Einen wesentlichen Beitrag zur Entwicklung der Methodik und zur Anwendung auf verschiedensten Gebieten lieferten auch Zewail und Mitarbeiter (für eine Übersicht siehe [3]). Während ein Großteil seiner Arbeiten sich vor allem mit Experimenten mit ps-Zeitauflösung an Molekülen in der Gasphase befasste gelang es der Zewail-Gruppe vor kurzem oberflächensensible Beugungsexperimente in reflektiver Geometrie mit Sub-ps Zeitauflösung durchzuführen [13]. Mit dieser Methode war es ihnen möglich, den optisch induzierten Phasenübergang der monoklinischen in die tetragonale Phase in Vanadiumoxid direkt zu beobachten [4]. Kürzlich wurde unter Verwendung dieser Methode auch über Experimenten an nanostrukturierten Oberflächen berichtet [14].

Bis heute lässt sich eine stetig wachsende Zahl von zum großen Teil hochrangigen Publikationen zum Thema zeitaufgelöste Elektronenbeugung verzeichnen. Zahlreiche ultraschnelle Phänomene auf der Zeitskala einiger hundert Femtosekunden bis zu wenigen Pikosekunden sind bereits erfolgreich mit Hilfe dieser jungen Methode beobachtet worden. Diesen Arbeiten schließen sich auch weiterhin interessante Experimente auf größeren Zeitskalen von einigen zehn Pikosekunden an (siehe bspw. [15, 16]).

Arbeitsgruppe	Methode	Energie	Auflösung	Zitate
A. Zewail Group, CalTech Pasadena (USA)	RHEED	30 keV	300 fs	[4, 13]
J. Cao Group, Florida State Univ. (USA)	TED	60 keV	700 fs	[56, 57, 58]
D. Miller Group, Univ. of Toronto (CAN)	TED	30 keV	600 fs	[59, 60]
	TED	55 keV	300 fs	[61, 62]
D. von der Linde, Univ. Duisburg-Essen (D)	TED	30 keV	800 fs	[63, 64], diese Arbeit

Tabelle 1.1: Auflistung aller bekannten Elektronenbeugungsexperimente mit Zeitauflösung im Sub-ps Bereich. Beschleuniger-basierte Quellen und Experimente sind nicht berücksichtigt.

Zielvorgabe der vorliegenden Arbeit war es, die derzeitig höchst mögliche (Sub-ps) zeitliche Auflösung zu erreichen. Diese Auflösung gelingt zur Zeit fast ausschließlich in Transmissionsgeometrie. Tabelle 1.1 zeigt alle zum Zeitpunkt der Niederschrift dieser Arbeit bekannten Experimente mit Sub-ps zeitlicher Auflösung. Das im Rahmen dieser Arbeit aufgebaute und optimierte TED-Experimente gliedert sich somit in eine Reihe von Experimente ein, die derzeit ausschließlich auf dem amerikanischen Kontinent zu finden sind.

In der Literatur werden neuerdings auch Ansätze zur weiteren Verbesserung der Zeitauflösung bis hin in den Attosekundenbereich durch den Einsatz neuartiger Elektronenquellen [5, 6, 7] und experimenteller „Tricks“ [12] diskutiert. Hierfür zwingend erforderlich sind neuartige Methoden zur vollständigen Charakterisierung ultrakurzer Elektronenimpulse [8, 9, 10], die sich ebenfalls in der Entwicklung befinden. Ebenso ist die Übertragung der hohen Zeitauflösung auf andere Elektronenbeugungsmethoden wie LEED und RHEED weiterhin Gegenstand aktueller Forschung [11]. Trotz des immensen Fortschritts auf diesem Gebiet lässt sich jedoch zweifelsohne behaupten, dass sich die Technik noch in den Kinderschuhen befindet und das volle Potential an Möglichkeiten hier bei weitem noch nicht ausgeschöpft ist.

1.2 Abgrenzung von der zeitaufgelösten Röntgenbeugung

Die aufgezeigten Möglichkeiten der zeitaufgelösten Elektronenbeugung scheinen auf dem ersten Blick keine großen Vorteil gegenüber der Methode der zeitaufgelösten Röntgenbeugung zu bieten. Tatsächlich sind beide Methoden komplementär, sowohl in der Probenauswahl als auch in den möglichen experimentellen Anwendungen.

Die wesentlichen Unterschiede der beiden Methoden ergeben sich aus den verschiedenen Streuquerschnitten von Elektronen und Röntgenstrahlen und deren entsprechenden Eindringtiefen in Festkörpermateriale. Ein weiterer Unterschied betrifft die praktisch zur Verfügung stehenden Wellenlängen.

Typische Laser-Plasma Röntgenquellen erzeugen charakteristische Röntgenstrahlung mit Wellenlängen von einigen Ångström [20, 21]. Elektronen mit kinetischen Energien im Bereich einiger zehn keV besitzen hingegen de Broglie-Wellenlängen im Bereich einiger Pikometer. Dies hat zwei wesentliche Konsequenzen. Zum einen lassen sich durch Elektronen Beugungsreflexe höherer Ordnung beobachten, für die die Bragg'sche Beugungsbedingung für Röntgenstrahlung nicht erfüllt werden kann. Solche Reflexe hoher Ordnung zeigen sich in Form und Intensität in den meisten Fällen weitaus sensibler gegenüber Veränderungen der Festkörperstruktur als Reflexe niedriger Ordnung. Somit haben durch äußere Einflüsse induzierte Prozesse eine stärkere Auswirkung auf das Beugungsbild und lassen sich somit leichter beobachten.

Zum anderen ergibt sich aus dem großen Unterschied der Wellenlängen eine gravierende Änderung der Beugungsbedingungen. Der Impulsvektor der einfallenden Röntgenstrahlung ist vergleichbar mit den reziproken Gittervektoren, so dass sich in solchen Experimenten verhältnismäßig große Beugungswinkel ergeben. Man würde sehr großflächige Detektoren benötigen, um mehr als nur eine Beugungsordnung gleichzeitig zu beobachten. Bei Elektronenbeugungsexperimenten ist die Änderung des Elektronenimpulses gering, so dass die Beugungswinkel hier nur einige wenige Grad betragen. Durch die simultane Beobachtung mehrerer Beugungsordnungen ergibt sich hier ein vollständigeres Bild der Gitterdynamik.

Ein weiterer Unterschied zwischen den beiden Methoden ergibt sich aus den unterschiedlichen Eindringtiefen von Röntgen- und Elektronenstrahlen. Eine wesentliche Voraussetzung für Anrege-Abfrage-Experimente ist, dass nur tatsächlich an-

geregtes Material abgefragt wird. Typische Eindringtiefen optischer Strahlung in Metallen liegt in der Größenordnung von zehn bis hundert Nanometer und entspricht somit den typischen Eindringtiefen hochenergetischer Elektronen. Röntgenstrahlung im Bereich einiger keV Photonenenergie zeigt hingegen Eindringtiefen um zehn μm . In zeitaufauflösenden Röntgenbeugungsexperimenten ist somit der Einsatz spezieller Proben oder besonderer Geometrien (z.B. streifender Strahlungseinfall) notwendig, um die Abfrage tatsächlich angeregten Materials zu gewährleisten (siehe bspw. [96, 87]). Die hier für die Elektronenbeugung als Vorteil genannte Übereinstimmung der Eindringtiefen fordert allerdings den Einsatz dünner Proben von nur einigen zehn Nanometern Schichtdicke. Nicht jedes Material lässt sich in Form von derartigen Dünnschichtproben präparieren. Es ist also der Einsatz spezieller Techniken erforderlich. Zudem müssen Elektronenbeugungsexperimente unter Hoch- bis Ultrahochvakuumbedingungen (speziell bei oberflächensensiblen Experimenten) stattfinden, was gegenüber der Röntgenbeugung (Feinvakuumbedingungen) einen erhöhten experimentellen Aufwand mit sich bringen kann.

Ein weiterer Nachteil der Elektronen- gegenüber der Röntgenbeugung ist der Unterschied der Geschwindigkeiten von Licht und Elektronen. Elektronen mit der Energie von 30 keV besitzen eine Geschwindigkeit von nur $\approx \frac{c}{3}$. Dieser Geschwindigkeitsunterschied kann insbesondere in reflektiver Geometrie (RHEED) zu erheblichen experimentellen Problemen führen (das sogenannte „velocity-mismatch“ Problem).

Ein weiteres Problem bei der Erzeugung ultrakurzer Elektronenimpulse ist folgendes: Elektronen sind geladene Teilchen, die sich aufgrund ihrer Coulomb-Wechselwirkung voneinander abstoßen. Ein ultrakurzer Impuls hoher Ladung kann sich somit innerhalb weniger Pikosekunden durch diese Abstoßung zeitlich stark verbreitern. Zudem besitzen die Elektronen eine Geschwindigkeitsverteilung mit einer gewissen Breite, was ebenfalls zur zeitlichen Verbreiterung der Impulse führt. Diese Effekte sind bei Röntgenstrahlung natürlich nicht gegeben.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass beide Methoden als komplementär betrachtet werden können. In beiden Fällen sind Einschränkungen in dem zu verwendenden Probenmaterial und -morphologie zu berücksichtigen, die sich durch den Einsatz spezieller Geometrien unter Umständen jedoch auch umgehen lassen. Die zeitaufgelösten Elektronenbeugung bringt einige experimentellen Herausforderungen und Probleme mit sich. Einige davon werden im Rahmen dieser Arbeit diskutiert und gelöst. Durch die kontrollierte Erzeugung ultrakurzer Elektronenimpulse ergibt sich letztendlich die Möglichkeit, diese Technik mit einer zeitlichen Auflösung im Sub-ps Bereich erfolgreich zur Beobachtung ultraschneller Prozesse einzusetzen.

1.3 Zielsetzung und Einordnung dieser Arbeit

Ziel dieser Arbeit war der Aufbau und die Optimierung eines Elektronenbeugungsexperimentes in Transmissionsgeometrie (**T**ransmission **E**lectron **D**iffraction) mit Sub-ps zeitlicher Auflösung. Mit diesem Aufbau sollte die schnelle Gitteraufheizung nach optischer Anregung von Festkörpern untersucht werden. Durch die optische Anregung wird Energie im elektronischen System des Festkörpers deponiert. Diese Energie wird auf der Zeitskala von einigen hundert Femtosekunden bis zu einigen Pikosekunden an das Gittersystem weitergegeben: Das Gitter heizt sich auf. Diese Gitteraufheizung lässt sich im Elektronenbeugungsbild anhand des Debye-Waller-Effektes direkt beobachten.

Zur Zeit der Niederschrift sind mir drei Arbeiten bekannt, die sich mit solchen Prozessen und deren direkte Beobachtung durch Beugungsexperimente befassen. Die erste Arbeit stammt ebenfalls aus der Gruppe von D. von der Linde. Hier wurde direkt die Gitteraufheizung in dünnen Germanium-Schichten nach optischer Anregung mit Hilfe zeitaufgelöster Röntgenbeugung beobachtet [17]. Die Elektron-Phonon-Relaxationszeit in diesen dünnen Ge-Schichten wurde zu 1.1 ps bestimmt.

Die Arbeit von Park und Mitarbeitern [18] befasst sich mit der schnellen Gitteraufheizung in dünnen Aluminium-Schichten, beobachtet durch Sub-ps TED. Der Energietransfer findet hier auf der Zeitskala von rund 650 fs statt. Aufgrund der mangelnden Genauigkeit in der Intensitätsbestimmung der Beugungsreflexe wurde in dieser Arbeit jedoch eine meiner Meinung nach fragwürdige Normierungsmethode zur Verbesserung der Genauigkeit verwendet, die unter Umständen zu einer Verfälschung des zeitlichen Verhaltens führen kann.

Harb und Mitarbeiter untersuchten die Aufheizung nanostrukturierter Silizium-Membranen mit Sub-ps TED [19]. Die Aufheizung erfolgt hier innerhalb von 1.5 ps. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit der erwarteten Auger-Rekombinationszeit von 2 ps. Diese Arbeit zeigt zudem die bereits erwähnte Notwendigkeit zum Einsatz spezieller Techniken zur Probenpräparation auf. Erst durch den Einsatz von Photolithographie und spezieller Ätzprozesse war es möglich dünne, polykristalline Siliziumschichten herzustellen.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Gitteraufheizung dünner Au, Cu, Ag und Bi-Schichten nach optischer Anregung untersucht. Die hier durchgeführten Messungen zeigen, dass sich der zeitliche Verlauf der Gitteranregung direkt mit Hilfe der vorgestellten Technik verfolgen lässt.

Die Ergebnisse der Messungen an Metallfilmen konnten hier - meines Wissens nach erstmalig - direkt im Rahmen des Zwei-Temperatur-Modelles [22] mit optischen Messungen der Abkühlung des elektronischen Systems nach optischer Anregung verglichen werden. Es kann somit gezeigt werden, dass dieses Modell zur Beschreibung der Elektron-Phonon-Dynamik auf makroskopischer Skala für metallische Festkörper herangezogen werden kann. Bisher war dieses Modell lediglich in der Lage, die elektronische Dynamik hinreichend gut zu reproduzieren.

Die Messungen an Bi-Filmen zeigen hingegen ein - meines Wissens nach erstmalig beobachtetes - Aufheizverhalten, das sich nicht im Rahmen dieses einfachen Modells erklären lässt. Die komplizierte elektronische Struktur dieses Halbmetalles zeigt nach theoretischen Vorhersagen und Messungen mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie eine starke Schichtdickenabhängigkeit. Ein solches, schichtdickenabhängiges Aufheizverhalten konnte im Rahmen dieser Arbeit beobachtet werden. Eine detaillierte Erklärung für dieses Verhalten kann noch nicht gegeben werden. Es wird jedoch versucht, die erzielten Messergebnisse im Rahmen des derzeitigen vorhandenen Wissens über dieses Material zu diskutieren und interpretieren.

Kapitel 2

Physikalische Grundlagen

2.1 Elektronenbeugung

Der Wellencharakter von Teilchen wurde 1925 von Louis de Broglie erstmalig theoretisch vorhergesagt. Nicht viel später wurden 1927 von Davisson und Germer und - vollkommen unabhängig - von Thomson und Reid die ersten Elektronenbeugungsexperimente durchgeführt. Diese Experimente lieferten den experimentellen Beweis für die Wellennatur der Elektronen und wurde 1937 mit dem Nobelpreis für Physik an Davisson und Thomson honoriert.

Die Beugung von Elektronen an Materie lässt sich formal vollkommen analog zu der Beugung von Röntgenstrahlung beschreiben. Der grundlegende Wechselwirkungsmechanismus ist hier durch die Coulomb-Wechselwirkung des effektiven Potentials der streuenden Atome mit dem eingestrahlten Elektron gegeben. Die Elektronen werden durch die Wechselwirkung inelastisch oder elastisch gestreut und liefern ein Beugungsbild, welches im wesentlichen die Fouriertransformierte der atomaren Anordnung im Realraum (den sogenannten \mathbf{k} -Raum) darstellt. Die Wechselwirkung lässt sich hierbei von der Gesamtstruktur des beugenden Mediums bis zu der Wechselwirkung mit einzelnen Atomen „herunterbrechen“ :

- Die **Bragg- bzw. Laue-Bedingung** bestimmt, in welche Richtungen grundsätzlich konstruktive Interferenz auftreten kann. Die Bedingung lässt sich als eine Interferenzbedingung für an verschiedenen Gitterebenen reflektierten Teilwellen verstehen. Beträgt der Phasenunterschied der gestreuten Teilwellen ein Vielfaches der Wellenlänge der eingestrahlten Elektronen, so tritt konstruktive Interferenz auf. Die Bragg- bzw. Laue-Bedingung spiegelt also gewissermaßen die Gesamtstruktur und langreichweitige Ordnung des beugenden Mediums wieder. Durch sie ergeben sich unterschiedliche Beugungsbilder für Beugung an polykristallinem oder monokristallinem Material.
- Der **geometrische Strukturfaktor** betrachtet die Interferenzbedingungen innerhalb der Elementarzelle. Die Anordnung der einzelnen streuenden Atome innerhalb der Elementarzelle führt zu Phasendifferenzen der gestreuten Teilwellen, die bestimmte Beugungsreflexe - welche generell durch die Bragg-Bedingung erlaubt sind - auslöschen kann. Nicht alle generell möglichen Reflexe treten somit tatsächlich auf. Der geometrische Strukturfaktor bildet sich aus der Anordnung der Atome innerhalb der Elementarzelle und deren atomaren Streufaktoren. Durch thermische Bewegung der Streuzentren um ihre Ruhelage ergeben sich hier zusätzliche Phasenbeiträge, die zur Reduktion der Intensität der (erlaubten) Beugungsreflexe führt - dem Debye-Waller-Effekt.
- Die **atomaren Streufaktoren** geben die Streuvermögen der verschiedenen Atome innerhalb der Elementarzelle an. In ihnen finden sich die elastischen Streuquerschnitte wieder. In erster Näherung ist dieses Streuvermögen proportional zur Ordnungszahl Z des streuenden Atoms (Rutherford'sche Streuformel).

Aus der räumlichen Intensitätsverteilung eines Beugungsbildes lässt sich somit direkt durch Auswertung der vorangegangenen Bedingungen auf die kristalline Struktur,

die langreichweitige Ordnung und auf das Streuvermögen der beteiligten Atome innerhalb des Festkörpers schließen.

2.1.1 Bragg-/Laue-Bedingung

Die Beugung der Elektronen an den Atomen innerhalb des Kristallgitters lässt sich als Reflexion von Teilwellen an verschiedenen, durch die Lage der Atome gebildeten Gitterebenen verstehen. Fällt eine ebene Welle mit der Wellenlänge λ unter dem Winkel Θ auf eine solche Netzebenenschar mit dem Abstand d_{hkl} , so tritt eine konstruktive Interferenz dieser Teilwellen auf, wenn der zusätzliche Laufweg der an den einzelnen Netzebenen reflektierten Teilwellen gerade einem Vielfachen m der Wellenlänge entspricht.

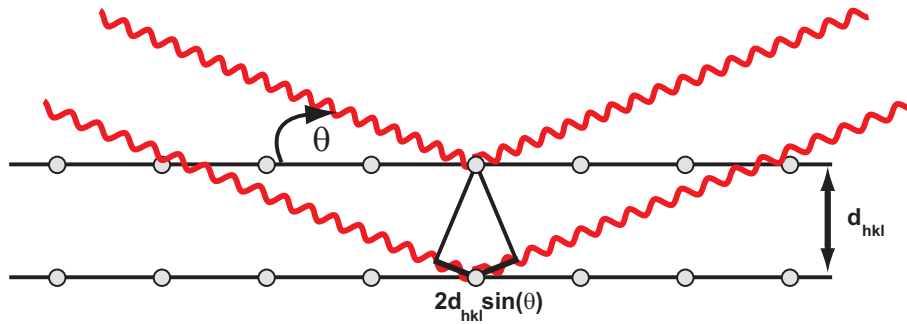


Abbildung 2.1: Zur Herleitung der Bragg-Gleichung.

Diese konstruktive Interferenzbedingung

$$m\lambda = 2d_{hkl}\sin(\Theta) \quad (2.1)$$

wird Bragg-Bedingung genannt. Aus ihr ist unmittelbar einzusehen, dass die Orientierung der Netzebenen gegenüber dem einfallenden Strahl drastische Änderungen der Interferenzbedingungen mit sich führt und somit das Beugungsbild verändert. Ebenso ist einzusehen, dass für $\lambda > \frac{d_{hkl}}{2}$ keine Interferenz mehr beobachtet werden kann.

Aus der Bragg-Bedingung lässt sich die Form von Beugungsbildern von Materialien verschieden langreichweitiger Ordnung bereits qualitativ vorhersagen¹:

- **Einkristalle** liefern Beugungsbilder, bei denen die Bragg-Bedingung bei geeigneter Orientierung der Probe in wohldefinierte Richtungen erfüllt ist. Das Beugungsbild besteht hier aus diskreten Beugungsreflexen.
- **Polykristallines Material** besteht aus Mikrokristallen mit zufälliger Orientierung. Hier kann die Bragg'sche Bedingung für geeignet orientierte Mikrokristalle für verschiedene Netzebenenabstände d_{hkl} erfüllt werden. Die Azimuth-Orientierung der Gitterebenen gegenüber dem einfallenden Strahl ist hierbei jedoch nicht von Interesse. Die Beugungsbilder bestehen daher aus konzentrischen Ringen, deren Radius auf die beugenden Netzebenenabstände d_{hkl} schließen lassen. Da sich das gesamte Beugungsbild hier als inkohärente Überlagerung der Einzelbeugungsbilder verschiedener Mikrokristalle zeigt, ist es verhältnismässig schwach.
- **Gase und Flüssigkeiten** besitzen keine langreichweitige Ordnung. Das Beugungsbild lässt sich somit als Grenzfall dessen von polykristallinem Material interpretieren. Die einzigen relevanten Längenskalen sind hierbei nur noch durch die molekulare Konfiguration und dem mittlerem nächsten Nachbarn-Abstand gegeben. Die Beugungsbilder bestehen hier ebenfalls aus konzentrischen Ringen mit einem zusätzlichen - stark verbreiterten - Beugungsring dessen Radius grade dem mittleren nächste Nachbarn-Abstand entspricht. Aufgrund der fehlenden Ordnung ist das Beugungsbild eine vollständig inkohärente Superposition der Beugungsbilder einzelner Atome/Moleküle und daher sehr schwach.

Eine allgemeinere Formulierung der Bragg'schen Bedingung stellt die Laue-Bedingung dar. Diese vektoriell formulierte Bedingung bedient sich des reziproken Raumes. Be-

¹Es wird jeweils vereinfachenderweise das Beugungsbild monochromatischer Strahlung betrachtet.

zeichnen $\mathbf{e}_i = \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ die Basisvektoren des Kristallgitters im Realraum, so bilden sich die Basisvektoren des reziproken Gitters \mathbf{e}_i^* durch

$$\mathbf{a}^* = \frac{2\pi}{V_E}(\mathbf{b} \times \mathbf{c}) \quad (2.2)$$

$$\mathbf{b}^* = \frac{2\pi}{V_E}(\mathbf{c} \times \mathbf{a}) \quad (2.3)$$

$$\mathbf{c}^* = \frac{2\pi}{V_E}(\mathbf{a} \times \mathbf{b}), \quad (2.4)$$

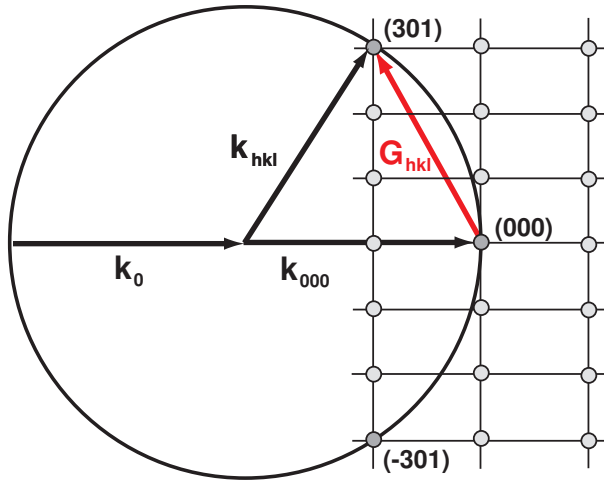
wobei $V_E = \mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})$ das Volumen der Einheitszelle ist. Ein durch diese Basis konstruierter reziproker Gittervektor $\mathbf{G}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ steht senkrecht auf den Gitterebenen (hkl) und besitzt die Länge $|\mathbf{G}_{hkl}| = \frac{2\pi}{d_{hkl}}$.

Es lässt sich zeigen, dass konstruktive Interferenz der mit dem Impulsvektor \mathbf{k}_0 einlaufenden Teilwellen genau dann auftritt, wenn der Impulsübertrag (die Änderung des Impulsvektors der einfallenden Wellen) $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_S$ bei der Beugung gerade einem reziproken Gittervektor $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{G}_{hkl}$ entspricht. \mathbf{k}_S bezeichnet hier den Impulsvektor der gebeugten Strahlung. Diese Bedingung wird als Laue-Bedingung bezeichnet und ist im wesentlichen vollkommen äquivalent zur Bragg-Bedingung.

2.1.1.1 Ewald-Konstruktion und der „Thin-Film-Effect“

Wird die elastische Streubedingung $|\mathbf{k}_0| = |\mathbf{k}_S|$ im reziproken Raum betrachtet, so müssen alle möglichen Streuvektoren auf einer Kugel mit dem Radius $r = \frac{2\pi}{\lambda}$ liegen. Die Laue-Bedingung fordert zudem, dass der Streuvektor gerade einem reziproken Gittervektor entspricht. Zeichnet man das reziproke Punktgitter auf und konstruiert eine Kugel mit entsprechendem Radius, dessen Verbindungsvektor zwischen Kugelmittelpunkt und reziprokem (000)-Punkt gerade dem einfallenden Vektor \mathbf{k}_0 entspricht, so ergibt sich die sogenannte „Ewald-Konstruktion“. In ihr entsprechen alle reziproken Gitterpunkte (hkl), die die Ewald-Kugel schneiden, möglichen Beugungsreflexen. Der Vorteil dieser anschaulichen Konstruktion ist, dass sich an ihr leicht

a)



b)

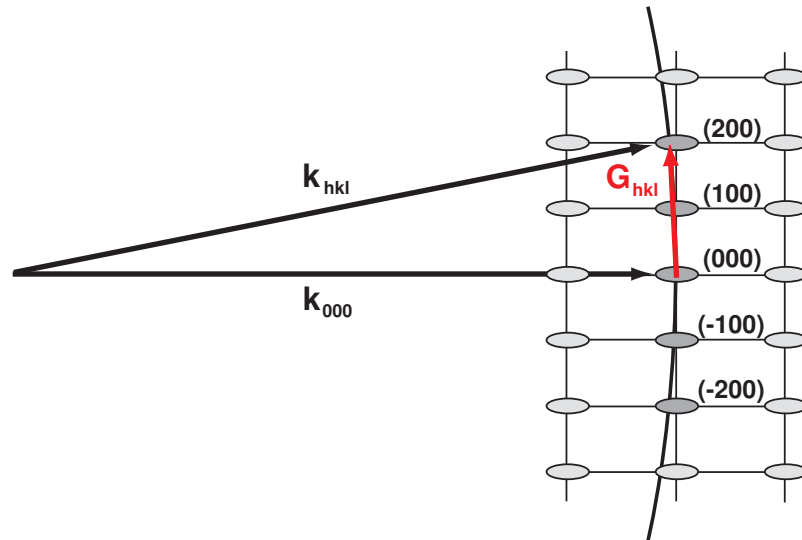


Abbildung 2.2: Zweidimensionale Darstellung der Ewald-Konstruktion. **a)** Konstruktion, in der die Wellenlänge der zu Beugenden Strahlung λ vergleichbar mit interatomaren Abständen a ist. **b)** Konstruktion unter den Bedingungen der Transmissionselektronenbeugung $\lambda_{db} \ll a$.

Effekte wie Drehung der Probe und Veränderung der Wellenlänge der einfallenden Strahlung diskutieren lassen. Abbildung 2.2 zeigt eine solche Ewald-Konstruktion schematisch anhand zweier verschiedene Beugungsbedingungen für die Beugung an einem Einkristall auf.

Abbildung 2.2a zeigt die Konstruktion unter Bedingungen auf, in denen die zu beugende Strahlung eine Wellenlänge besitzt, die vergleichbar mit den interatomaren Abständen ist. Diese Bedingungen sind beispielsweise bei der Beugung von Röntgenstrahlung gegeben. Die Ewald-Kugel schneidet hier nur verhältnismässig wenig reziproke Gitterpunkte, es ergeben sich entsprechend große Beugungswinkel.

Abbildung 2.2b zeigt hingegen die Ewald-Konstruktion unter den Bedingungen der Transmission-Elektronenbeugung auf. Durch die geringe Wellenlänge der einfallenden Strahlung ergibt sich hier eine Kugel mit großen Radius, die die reziproken Gitterpunkte flach schneidet. Es werden daher mehr reziproke Gitterpunkte geschnitten als im ersten Fall. Die sich hieraus ergebenden Beugungswinkel sind im Vergleich zu Abbildungsteil a weitaus geringer.

Dieser Effekt wird durch den „Thin-Film-Effekt“ (siehe bspw. [30], S.255f) begünstigt: Da dünne Schichten in einer Dimension einen Bruch der - sonst streng angenommenen - Translationssymmetrie aufweisen zeigen sich die reziproken Gitterpunkte in der entsprechenden reziproken Dimension verbreitert. Die sonst strenge Laue-Bedingung weicht also auf und es sind mehrere Beugungsordnungen gleichzeitig beobachtbar.

Ein weiterer Effekt wird anhand von Abbildung 2.2b deutlich. Durch die flache Schnittkurve der Ewald-Kugel mit den reziproken Gitterpunkten sind für nicht allzu (extrem) grosse Beugungswinkel nur Reflexe aus einer reziproken Gitterebene beobachtbar (in der Abbildung sind dies Reflexe mit $l=0$). Reflexe mit $l \neq 0$ sind

hier zwar grundsätzlich nicht verboten, treten aber nur bei großen Beugungswinkeln mit hohen Impulsüberträgen auf, die durch andere Effekte geschwächt werden (siehe die nachfolgenden Abschnitte). Welche Reflexe diesen Einschränkungen unterliegen, hängt von der kristallinen Orientierung des Probenmaterials gegenüber dem einfallenden Strahl ab (eine Drehung der Probe im Realraum würde einer Drehung des reziproken Raumes um (000) entsprechen, es würde sich also auch in Abbildung 2.2b Bedingungen erzeugen lassen, unter denen Reflexe mit $l \neq 0$ sichtbar sind).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass durch den Einsatz kurzwelliger Strahlung und dünner Festkörperproben verhältnismässig viele Beugungsordnungen gleichzeitig sichtbar werden. Diese Beugungsbilder geben ein vollständigeres Bild der atomaren Konfiguration wieder als es bspw. in der Röntgenbeugung der Fall wäre. Durch eine Analyse der experimentell gefundenen Beugungswinkel lässt sich durch Anwendung der Bragg'schen Gleichung direkt auf die streuenden Netzebenen schließen. Die Form des Beugungsbildes ergibt sich zudem aus der langreichweitigen Ordnung innerhalb des Materials. Die aufgezeigte Konstruktion liefert zunächst eine einschränkende Bedingung für die möglichen Beugungsreflexe. Diese Bedingung wird durch den Strukturfaktor weiter eingeschränkt, welcher im nachfolgenden Abschnitt erklärt wird.

2.1.2 Strukturfaktor

Während die Laue- bzw. Bragg-Bedingung lediglich die durch die Atome aufgespannten Netzebenen betrachtet und hieraus eine einschränkende Bedingung für die möglichen Beugungswinkel herleitet, ist eine weitere Einschränkung für die möglichen auftretenden Beugungsreflexe durch den Strukturfaktor gegeben. Er bestimmt auch die relativen Intensitäten der auftretenden Beugungsordnungen.

Der Strukturfaktor betrachtet die Anordnung der Atome innerhalb der Einheitszelle. Die an den verschiedenen Streuzentren innerhalb dieser Zelle gestreuten Teilwellen

besitzen - abhängig von der Position der Atome - unterschiedliche Phasenbeiträge, erzeugt durch die unterschiedlichen Laufwege innerhalb der Einheitszelle. Bezeichnet \mathbf{r}_j , beschrieben durch die Basisvektoren \mathbf{a} , \mathbf{b} und \mathbf{c} , die Ortsvektoren der Atome innerhalb der Einheitszelle, so ergibt sich der Strukturfaktor zu

$$SA = \sum_j f_j e^{i\mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{r}_j}, \quad (2.5)$$

wobei f_j die atomaren Streufaktoren der Atome und \mathbf{G}_{hkl} den zum betrachteten Beugungsreflex (hkl) zugehörigen reziproken Gittervektor bezeichnet. Die Summe erstreckt sich über alle in der Einheitszelle vorhandenen Atome. Betrachtet man beispielsweise einen kubischen Kristall mit einer Basis zweier verschiedener Atome A_1 und A_2 an den Orten $(0,0,0)$ und $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, so ergibt sich der Strukturfaktor unter Verwendung der Relation $e_i \cdot e_k^* = \delta_{ik}$ zu

$$SA = f_1 + f_2 \cdot e^{i\pi(h+k+l)} = \begin{cases} f_1 + f_2, & (h+k+l) \text{ gerade} \\ f_1 - f_2, & (h+k+l) \text{ ungerade} \end{cases} \quad (2.6)$$

Die Reflexe zeigen also unter den verschiedenen Kombinationen (hkl) unterschiedliche Intensitäten.

Sind die Atome A_1 und A_2 identisch² ($f_1 = f_2$), so findet sogar eine vollständige Auslöschung der Reflexe mit $h+k+l$ ungerade statt. Der Strukturfaktor führt somit zu einer weiteren Einschränkung der möglich auftretenden Reflexe und es ergibt sich die Möglichkeit, durch Vergleich der relativen Reflexintensitäten direkt auf die Struktur der Einheitszelle zu schließen.

2.1.3 Atomarer Streufaktor

Die in dem vorangegangenen Abschnitt verwendeten atomaren Streufaktoren f_j bezeichnen das Streuvermögen der in dem Material vorhandenen Atome. Da die Beugung der Elektronen auf die Coulomb-Wechselwirkung mit dem abgeschirmten

²Dies entspricht der körperzentrierten (body centered cubic)-Kristallstruktur.

Kernpotential der streuenden Atome zurückzuführen ist, liegt es hier nahe, sich der differentiellen Streuquerschnitte der Rutherford-Streuung zu bedienen. Da der Streufaktor die Amplitude der gestreuten Strahlung bezeichnet und sich die Streuquerschnitte auf die Intensität beziehen, gilt der Zusammenhang $|f(\Theta)|^2 = \frac{d\sigma(\Theta)}{d\Omega}$. Θ bezeichnet hier den Streuwinkel und $\frac{d\sigma(\Theta)}{d\Omega}$ den differentiellen Streuquerschnitt.

In der Literatur werden häufig modifizierte Rutherford-Streuquerschnitte zur Berechnung der Streufaktoren herangezogen. Diese Streuquerschnitte betrachten nicht einfach die Streuung an einer Punktladung, sondern vielmehr an einem abgeschirmten Kernpotential. Da die Streuung am Kern aufgrund der höheren Ladungsdichte stärker als die durch die Elektronenhülle ist, wird ein Abschirmwinkel Θ_0 eingeführt, oberhalb dessen die Elektron-Elektron Wechselwirkung vernachlässigt wird und die Streuung durch den Kern dominiert.

Der modifizierte Rutherford-Querschnitt ergibt sich mit dieser Abschirmung zu (siehe bspw. [30], S.39ff oder [73], S.140ff)

$$\frac{d\sigma(\Theta)}{d\Omega} = \frac{\lambda^4 Z^2}{64\pi^4 a_0^2 (\sin(\frac{\Theta}{2})^2 + (\frac{\Theta_0}{2})^2)^2}, \quad (2.7)$$

wobei $a_0 \approx 0.529 \text{ \AA}$ den Bohrschen Atomradius, $\Theta_0 = \frac{0.117 Z^{1/3}}{E_0^{1/2}}$ den Abschirmwinkel (einige wenige Grad) und λ die Wellenlänge der zu beugenden Elektronen bezeichnet. $E_0 [\text{keV}]$ ist die Elektronenenergie und Z die Kernladungszahl des streuenden Atoms.

Abbildung 2.3 zeigt doppellogarithmisch aufgetragen den Streuquerschnitt in Abhängigkeit vom Beugungswinkel. Zunächst zeigt sich bereits an Gleichung 2.7, dass das Streuvermögen quadratisch mit der Kernladungszahl zunimmt. Schwerere Elemente streuen also stärker. Die Beugungsintensität nimmt stark mit dem Beugungswinkel Θ ab, höhere Beugungsordnungen sind somit weitaus schwächer als niedrige Ordnungen bei kleineren Beugungswinkeln. Im Falle der Rückstreuung $\Theta \approx 180^\circ$ ist der Querschnitt rund 6 Zehnerpotenzen geringer als in Vorwärtsstreuung, so

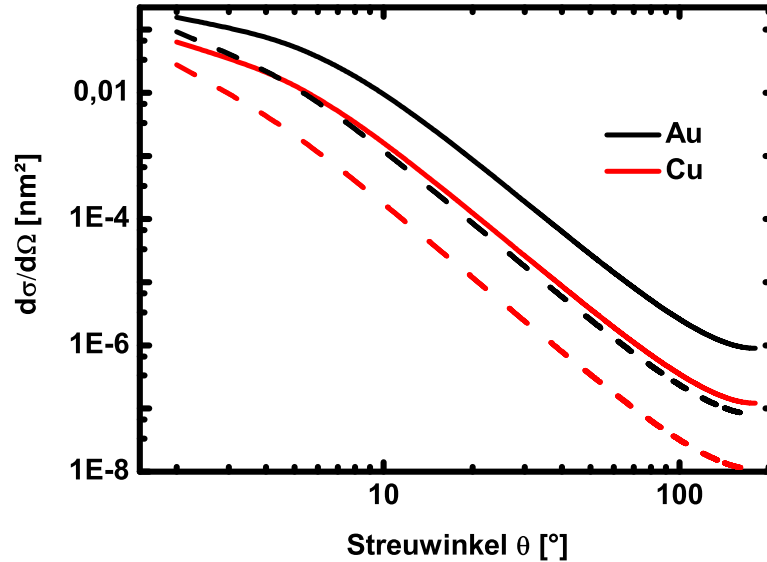


Abbildung 2.3: Differentieller Streuquerschnitt für Gold ($Z=79$) und Kupfer ($Z=29$) für Elektronen mit 30 keV (durchgezogene Linie) und 100 keV (gestrichelte Linie) kinetischer Energie.

das sich für hochenergetische Elektronen ein solcher Streuprozess nur schwer beobachten lässt. Die Beugungsintensitäten werden hier durch den Debye-Waller-Effekt aufgrund des hohen Impulsübertrages bei Rückstreuung noch weiter gesenkt. Niederenergetische Elektronen hingegen besitzen generell einen weitaus größeren Streuquerschnitt³, so dass sich auch Rückstreuung beobachten lässt (wie bspw. in LEED). Hier ist der Impulsübertrag verhältnismässig gering, so dass der Debye-Waller-Effekt die Beugungsintensitäten weniger stark beeinflusst.

³Man beachte hier allerdings generell zwei gegenläufige Effekte: Während der Streuquerschnitt mit zunehmender Elektronenenergie abnimmt nehmen zudem die Beugungswinkel aufgrund der geänderten Bragg-Bedingungen ab. In Vorwärtsstreuung nimmt generell die Intensität der Beugungsreflexe mit steigender Elektronenenergie zu!

2.1.4 Inelastische Streuprozesse

Als inelastische Streuprozesse bezeichnet man Prozesse, bei denen die eingestrahlten Elektronen durch Wechselwirkung mit dem Festkörper ihre Energie (und somit zwangsläufig ihren Impuls) verändern. Hierbei gilt es zunächst, eine grundlegende Überlegung anzustellen. Während Stoßprozesse mit verhältnismässig geringer Energieänderung (sogenannte quasi-elastische Prozesse) nur betraglich geringe Änderungen des Elektronenimpulses zur Folge haben, kann eine Änderung der Impulsrichtung das Elektron für einen weiteren Beitrag zum Beugungsbild unbrauchbar machen. Dies wird leicht an der Ewald-Konstruktion bzw. der Laue-Bedingung ersichtlich. Ein Beispiel hierfür stellt die Streuung an Phononen (sogenanntes **Thermal Diffuse Scattering**) dar, die nur geringe Energieänderungen in der Größenordnung von 10 meV zur Folge haben. Das Elektron wird durch einen verhältnismässig großen Impulsübertrag jedoch aus dem Bragg-Reflex herausgebeugt. Somit führt jeder inelastischer Streuprozess zu einer Erhöhung des Untergrundes des Beugungsbildes und einer Absenkung der Intensität der Beugungsreflexe.

Folgende inelastische Streuprozesse müssen bei der Wechselwirkung hochenergetischer Elektronen mit Festkörpern berücksichtigt werden:

- **Wechselwirkung mit Phononen und Molekülschwingungen.** Typische Schwingungsenergien von Phononen oder Moleküloszillationen liegen in der Größenordnung einiger 10 meV. Diese Oszillationen führen zu einem Streuprozess mit dem Impulsübertrag $\Delta \mathbf{k} = \mathbf{G}_{hkl} + \mathbf{q}$, wobei \mathbf{q} den Impulsvektor der Phononen bzw. Oszillationen bezeichnet. Diese zusätzlichen Impulse liegen in der Größenordnung typischer reziproker Gittervektoren. Die Elektronen werden also zwischen die eigentlichen Bragg-Reflexe gebeugt und erzeugen ein Untergrundsignal (TDS). Man unterscheidet hier zwischen Einphononen- und Mehrphononenprozessen. Erstere beeinflusst die Intensität der Flügel der Beugungsreflexe, letztere führt zu einer Untergrundverteilung zwischen den

Beugungsreflexen. Die durch inelastische Streuung an Phononen verursachte Absenkung der Streuintensität der elastischen Streureflexe wird durch den Debye-Waller-Faktor beschrieben. Für Messungen bei Raumtemperatur dominieren die Mehrphononenstreuprozesse gegenüber den Ein- und Nullphononenprozessen.

- **Inter- und Intrabandübergänge der äußeren Elektronenhülle** bzw. kollektive Oszillationen (Plasmonen) der Valenz- und Leitungselektronen liegen im energetischen Bereich von 1..50 eV. Diese Prozesse hängen im wesentlichen von der freien Ladungsträgerdichte und der Bandstruktur des Festkörpers ab und lassen sich somit schwer makroskopisch beeinflussen. Dieser Beitrag ist der dominierende inelastische Streuprozess ([30], S.60f), speziell in Metallen mit hohen freien Ladungsträgerdichten.
- **Wechselwirkung mit Rumpfelektronen.** Kernnahe Elektronen können durch Elektronenbeschuss in freie Zustände oberhalb des Fermi-Niveaus promoviert werden. Diese Prozesse benötigen einige keV Energie, abhängig vom betrachteten Übergang. Wird die freie Schale erneut durch ein anderes Elektron besetzt kann es zur Emission charakteristischer Röntgenstrahlung oder Auger-Emission von Sekundärelektronen kommen.

2.1.5 Mittlere Freie Weglänge

Möchte man Elektronen an einem Medium beugen, so müssen die Elektronenenergie sowie die Dichte und Struktur des Mediums dermaßen aufeinander abgestimmt sein, dass die Elektronen im Mittel **einem** elastischen Beugungsprozess unterliegen, der nicht durch weitere inelastische oder elastische Prozesse (Mehrfachstreuung) gestört wird. Eine für die Beugung an dünnen Schichten wesentliche Größe ist hierbei die mittlere freie Weglänge der Elektronen innerhalb des Festkörpers. Sie beschreibt die mittlere Distanz, die ein Elektron innerhalb des Festkörpers zurücklegen kann ohne einem inelastischen Streuprozess zu unterliegen.

Die Energieabhängigkeit dieser Größe wird oft durch die sogenannte universelle Kurve⁴ [31] beschrieben. Die mittlere freie Weglänge λ_m in Monolagen ergibt sich hier für reine Elementkristalle zu

$$\lambda_m = \frac{538}{E^2} + 0.41\sqrt{aE}, \quad (2.8)$$

wobei E [eV] die kinetische Energie der Elektronen und a [nm] den Monolagenabstand bezeichnen. Abbildung 2.4 zeigt - doppellogarithmisch aufgetragen - die mittlere freie Weglänge gegen die Elektronenenergie am Beispiel von Gold auf. Deutlich zu erkennen ist das Minimum der Kurve im Bereich zwischen 10 und 100 eV. Solche niederenergetische Elektronen besitzen freie Weglängen im Monolagenbereich und sind somit für die Untersuchung von Oberflächenstrukturen geeignet (wie bspw. in LEED). Oberhalb kinetischer Energien einiger keV beträgt die mittlere freie Weglänge einige zehn Nanometer. Solche Elektronen können in Transmission durch dünne Schichten (TED), Gase hinreichend niedriger Dichte (GED) oder in reflektiver Geometrie von Oberflächen (RHEED) gebeugt werden⁵. Möchte man Elektronenbeugungsexperimente in Transmissionsgeometrie betreiben, bedarf es somit Dünnschichtproben mit Schichtdicken im Bereich einiger zehn Nanometer. Die Elektronen werden hier durch den Film „hindurchgeschossen“ und besitzen nach Beugung an den Streuzentren die Möglichkeit, den Film ohne weitere Streuprozesse rückseitig zu verlassen.

Tatsächlich ist die Wechselwirkung der Elektronen mit dem Festkörper natürlich weitaus komplizierter. Man unterscheidet zwischen der kinematischen und der dynamischen Beugungstheorie. Erstere nimmt an, dass tatsächlich nur Einfachstreuung vorliegt. In der dynamischen Beugungstheorie hingegen wird Mehrfachstreuung be-

⁴Die Kurve ist empirischer Natur und ergibt sich aus einer Reihe von Messungen der mittleren freien Weglänge in verschiedenen Festkörpermaterien

⁵Die effektive Abfragetiefe (Eindring- plus Ausdringtiefe) beträgt hier unter streifendem Einfallswinkel Θ nur $d_{eff} = \frac{\lambda_m}{2} \sin(\Theta)$. Für Elektronen mit einigen keV kinetischer Energie ergeben sich unter streifendem Einfall von einigen wenigen Grad Abfragetiefen im Bereich einiger Ångström.

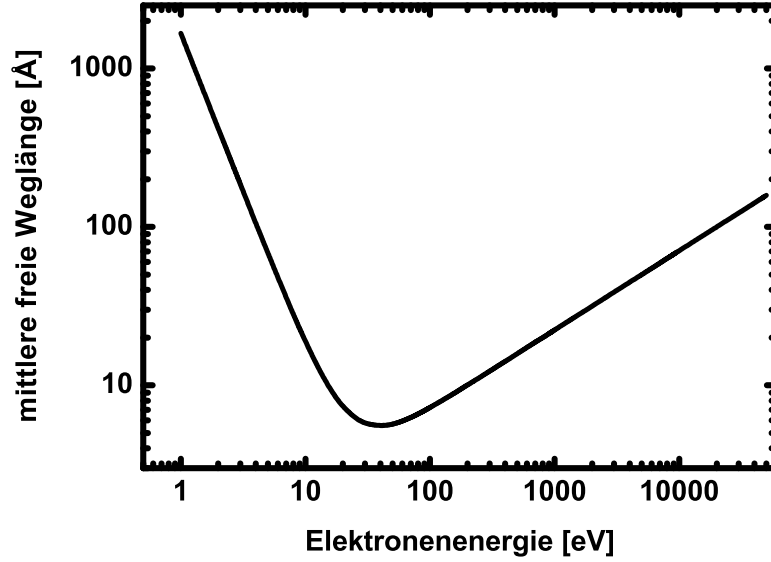


Abbildung 2.4: Abhängigkeit der mittleren freien Weglänge von der kinetischen Energie der Elektronen in Gold.

rücksichtigt. Eine der Folgerungen dieser Beschreibung der Beugung lässt sich durch eine einfache „Daumenregel“ formulieren. So beträgt die optimale Schichtdicke für Beugungsexperimente in Transmissionsgeometrie nur 20 Prozent der mittleren freien Weglänge [34].

2.2 Debye-Waller-Effekt

Werden Elektronen oder Röntgenstrahlung an einem starren Kristallgitter gebeugt, so ergibt sich bei Erfüllung der Laue-Bedingung die Streuamplitude zu

$$SA = \sum_j f_j e^{i\mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{r}_j}, \quad (2.9)$$

wobei \mathbf{r}_j die Ortsvektoren der Atome innerhalb der Einheitszelle, \mathbf{G}_{hkl} den betrachteten Streuvektor und f_j die atomaren Streufaktoren bezeichnet.

Berücksichtigt man nun, dass sich die Atome innerhalb des Kristalls um ihre Gleichgewichtslage bewegen können, so zeigen sich die Phasendifferenzen der an den verschiedenen Atomen gestreuten Teilwellen orts- und zeitabhängig. Da bei einem kurzen „Schnappschuss“ des Kristallgitters sich alle Atome aufgrund der ungeordneten Bewegung in unterschiedlichen Auslenkungen aus ihrer Ruhelage befinden, misst man den räumlichen⁶ Mittelwert der gestörten Streuamplitude. Bezeichnet SA_0 die Streuamplitude des starren Gitters, so ergibt sich für $\mathbf{r} = \mathbf{r}_0 + \mathbf{u}$ die räumlich gemittelte Streuamplitude eines monoatomaren Kristalls zu

$$\langle SA \rangle = SA_0 \langle e^{-i\mathbf{u} \cdot \mathbf{G}_{hkl}} \rangle. \quad (2.10)$$

Nimmt man nun an, dass die betrachteten Auslenkungen aus der Ruhelage klein gegen die typischen Netzebenenabstände sind, so lässt sich der Exponentialterm entwickeln:

$$\langle e^{-i\mathbf{u} \cdot \mathbf{G}_{hkl}} \rangle = 1 - i \langle \mathbf{u} \cdot \mathbf{G}_{hkl} \rangle - \frac{1}{2} \langle (\mathbf{u} \cdot \mathbf{G}_{hkl})^2 \rangle + O(\mathbf{u} \cdot \mathbf{G}_{hkl})^3. \quad (2.11)$$

Da die Bewegung der Atome ungeordnet ist, folgt $\langle \mathbf{u} \cdot \mathbf{G}_{hkl} \rangle = 0$ und somit unter Vernachlässigung von Termen höherer Ordnung und nach Berücksichtigung der drei möglichen, räumlichen Schwingungsrichtungen

$$\langle e^{-i\mathbf{u} \cdot \mathbf{G}_{hkl}} \rangle \approx 1 - \frac{1}{6} \langle \mathbf{u}^2 \rangle \mathbf{G}_{hkl}^2 \approx e^{-\frac{1}{6} \langle \mathbf{u}^2 \rangle \mathbf{G}_{hkl}^2}. \quad (2.12)$$

Für die Intensität $I \propto |\langle SA \rangle|^2$ des entsprechenden Beugungsreflexes erhält man also

$$DWF = \left| \frac{\langle SA \rangle}{SA_0} \right|^2 = \frac{I(\langle \mathbf{u}^2 \rangle)}{I_0} = e^{-\frac{1}{3} \langle \mathbf{u}^2 \rangle \mathbf{G}_{hkl}^2}, \quad (2.13)$$

wobei I_0 die Beugungsintensität bei Beugung am starren Gitter bezeichnet. Dieser Effekt wird als Debye-Waller-Effekt bezeichnet und beschreibt die Abnahme der Beugungsintensität durch die ungeordnete Bewegung der Atome.

⁶Man beachte, dass der Debye-Waller-Effekt üblicherweise durch die zeitliche Mittelung der ungeordneten Bewegung begründet wird. Da in den hier beschriebenen Experimenten das System jeweils nur für kurze Zeiten betrachtet wird, muss hier mit der räumlichen Mittelung argumentiert werden. Diese Abwandlung ist aufgrund der Ergodizität des Systems gerechtfertigt.

2.2.1 Debye'sche Approximation der spezifischen Wärme

Das mittlere Auslenkungsquadrat der Atome eines Festkörpers mit der Gittertemperatur T_l hängt von der phononischen Zustandsdichte und der Besetzungswahrscheinlichkeit dieser Zustände ab.

Eine gute Näherung ergibt sich aus der Debye'schen Approximation der spezifischen Wärme. Die Zustandsdichte wird hier - bedingt durch die Annahme einer frequenzunabhängigen Schallgeschwindigkeit - durch eine quadratisch mit der Frequenz ansteigenden Funktion genähert, welche bei einer materialspezifischen Grenzfrequenz ω_D abbricht. Die Zustandsdichte wird hierbei auf die Anzahl der möglichen Schwingungsmoden normiert (siehe bspw. [72], S.414f). Im Rahmen der Debye'schen Approximation ergibt sich das mittlere Auslenkungsquadrat eines monoatomaren Kristalls mit der Atommasse m_{at} und der Debye-Temperatur $\Theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}$ zu ([32]):

$$\langle u^2 \rangle = \frac{9\hbar^2}{k_B m_{at} \Theta_D} \left(\frac{T_l}{\Theta_D} \right)^2 \left(\int_0^{\frac{\Theta_D}{T_l}} \frac{x}{e^x - 1} dx + \frac{1}{4} \right), \quad (2.14)$$

wobei der Summand $\frac{1}{4}$ von der Nullpunktsschwingung herrührt. Die Debye-Funktion

$$\Phi\left(\frac{\Theta_D}{T_l}\right) = \frac{T_l}{\Theta_D} \int_0^{\frac{\Theta_D}{T_l}} \frac{x}{e^x - 1} dx \quad (2.15)$$

in Gleichung 2.14 lässt sich folgendermaßen nähern [33]:

$$\Phi\left(\frac{\Theta_D}{T_l}\right) = \begin{cases} 1.642 \frac{T_l}{\Theta_D} + \frac{\Theta_D}{4T_l}, & \frac{\Theta_D}{T_l} > 4.5 \\ 1 - \frac{\Theta_D}{4T_l} + \left(\frac{\Theta_D}{6T_l}\right)^2 - \frac{1}{3600} \left(\frac{\Theta_D}{T_l}\right)^4, & \frac{\Theta_D}{T_l} < 4.5 \end{cases} \quad (2.16)$$

Für nicht allzu niedrige Temperaturen $T_l \approx \Theta_D$ lässt sich das mittlere Auslenkungsquadrat unter Vernachlässigung der Terme höherer Ordnung und der Nullpunktsschwingung⁷ somit durch

$$\langle u^2 \rangle \approx \frac{9\hbar^2}{k_B m_A \Theta_D^2} T_l \quad (2.17)$$

⁷Da auch die Beugungsintensität des starren Gitters ($T=0$) durch die Nullpunktsschwingung reduziert ist, kann dieser Term vernachlässigt werden.

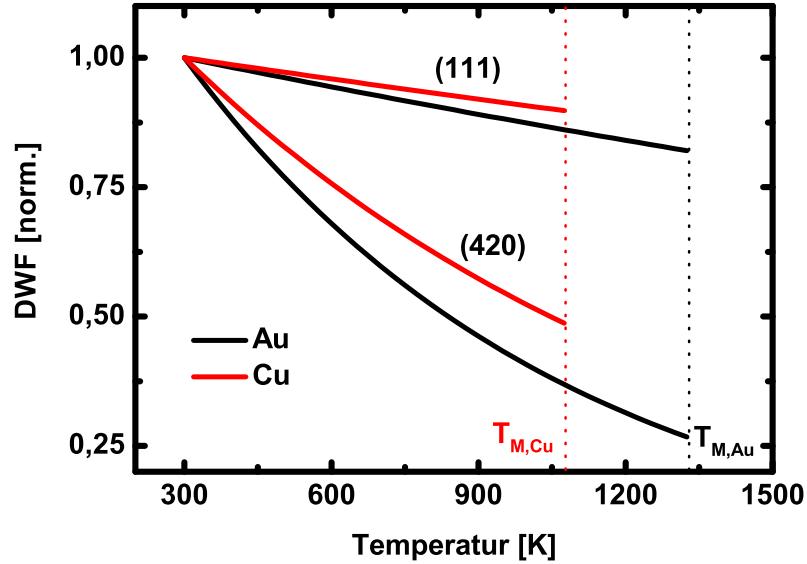


Abbildung 2.5: Nach Gleichung 2.18 berechneter Debye-Waller-Faktor für Gold (schwarz) und Kupfer (rot) am Beispiel der (111) und (420)-Beugungsordnung.

approximieren. Für die Temperaturabhängigkeit des Debye-Waller-Faktors ergibt sich mit $|\mathbf{G}_{hkl}| = \frac{2\pi}{d_{hkl}}$ somit

$$DWF = \frac{I(T_l)}{I_0} = \exp\left(-\frac{3h^2}{k_B m_{at} \Theta_D^2} \frac{T_l}{d_{hkl}^2}\right). \quad (2.18)$$

Die Intensität der Beugungsreflexe nimmt also exponentiell mit zunehmender Gittertemperatur ab, wobei die Stärke des Effektes durch die materialspezifische Debye-Temperatur bestimmt wird. Höhere Beugungsordnungen mit kleinerem Netzebenenabstand unterliegen einem stärkeren Effekt als niedrigere Ordnungen. Abbildung 2.5 zeigt den berechneten DWF für Gold und Kupfer beispielhaft für die (111) und (420) Ordnung bis zu deren Schmelztemperaturen T_M . Die Werte sind auf den DWF bei Raumtemperatur normiert.

Durch die Beobachtung der Beugungsintensität verschiedener Ordnungen nach optischer Anregung lässt sich somit direkt auf den zeitlichen Verlauf der Gittertemperatur schließen. Dieser Effekt bildet die Grundlage für die Beobachtung der Gitteraufheizung durch zeitaufgelöste Beugungsexperimente.

2.3 Erzeugung und Dynamik ultrakurzer Elektronenimpulse

Zur Erzeugung ultrakurzer Elektronenimpulse wird ein verhältnismässig einfaches Verfahren verwendet. Eine Photokathode wird mit ultrakurzen Laserimpulsen bestrahlt. Die ausgelösten Photoelektronen werden auf einer kurzen Beschleunigungsstrecke auf die erforderliche kinetische Energie beschleunigt und treten dann aus einer Öffnung in der Anode aus (Abbildung 2.6). Die räumliche und zeitliche Charakteristik der erzeugten Elektronenimpulse ist von mehreren Faktoren des Aufbaus wie Photokathodenmaterial, Beschleunigungsspannung, Extraktionsfeldstärke und Driftstrecke abhängig.

Die zeitliche und räumliche Dynamik solcher Elektronenimpulse wurde eingehend von Siwick [35, 40, 46] mit Hilfe eines „mean-field“-Modells und numerischer Simulationen untersucht. Hierbei unterscheidet man zwischen den Effekten, welche in der Beschleunigungsregion auftreten und den sogenannten Raumladungseffekten in

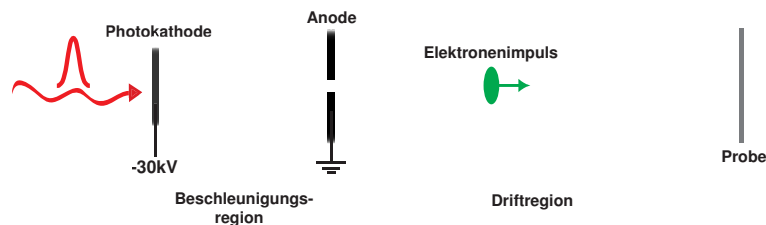


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des Verfahrens zur Erzeugung ultrakurzer Elektronenimpulse.

der Driftregion. Die Effekte in beiden Regionen können hierbei zur signifikanten Verlängerung der Elektronenimpulsdauer führen.

2.3.1 Photoemission und Beschleunigung

Wird eine Festkörperoberfläche mit Photonen der Energie $E_{ph} > \Phi$ bestrahlt, so werden Photoelektronen emittiert. Bei kurzzeitiger Bestrahlung erzeugt man so Elektronenimpulse, deren räumliches und zeitliches Profil sich zunächst nicht von denen der optischen Impulse unterscheidet. Abbildung 2.7 zeigt schematisch das energetische Schema eines solchen Photoemissionsprozesses und das daraus resultierende Energiespektrum der emittierten Elektronen. Die energetische Verteilung der Elektronen hängt hierbei von dem gewählten Material und der Anregungswellenlänge (bzw. dem Spektrum der erzeugenden Impulse) ab.

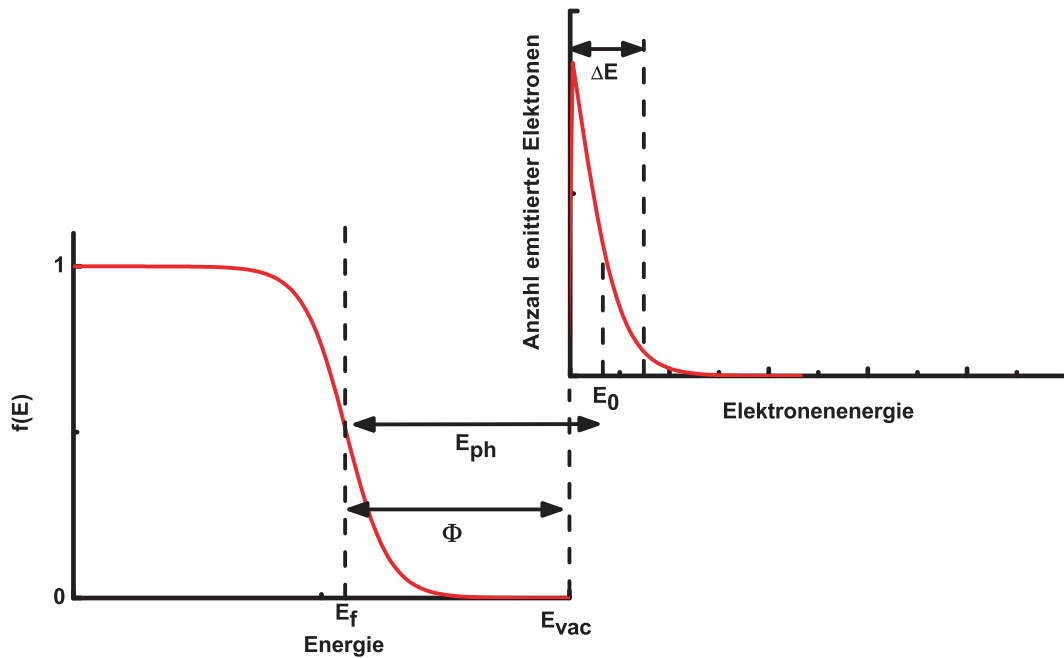


Abbildung 2.7: Energieschema des Photoemissionsprozesses unter Vernachlässigung elektronischer Zustandsdichten.

Bezeichnet $E_0 = E_{ph} - \Phi$ [eV] die mittlere kinetische Energie der Photoelektronen und ΔE [eV] die Breite der energetischen Verteilungsfunktion, so beträgt die Breite der Geschwindigkeitsverteilung

$$\Delta v_{e,0} = \sqrt{\frac{2e}{m_e}} \left(\sqrt{E_0 + \frac{\Delta E}{2}} - \sqrt{E_0 - \frac{\Delta E}{2}} \right). \quad (2.19)$$

Die hierdurch erzeugte Verbreiterung der Impulsdauer nach Durchlaufen der Beschleunigungsregion der Länge d lässt sich durch

$$\Delta t_{acc} = \sqrt{\frac{2m_e}{e}} \frac{\left(\sqrt{E_0 + \frac{\Delta E}{2}} - \sqrt{E_0 - \frac{\Delta E}{2}} \right)}{F} \quad (2.20)$$

approximieren [67], wobei $F = \frac{V}{d}$ das extrahierende Feld und e die Elementarladung bezeichnet. Nähert man die energetische Breite mit $\Delta E \approx 2E_0$ (siehe Abbildung 2.7), so vereinfacht sich Gleichung 2.20 zu

$$\Delta t_{acc} = \sqrt{\frac{2m_e \Delta E}{e}} \frac{1}{F}. \quad (2.21)$$

Man beachte, dass diese Verbreiterung nicht von der Beschleunigungsspannung V , sondern von der Extraktionsfeldstärke (typischerweise bis zu 15 kV/mm) abhängt. Erzeugt man einen Elektronenimpuls mit Hilfe der dritten Harmonischen eines Ti:Sa-Lasersystem ($\lambda = 266$ nm) und einer dünnen Silberkathode, so ergibt sich bei einer Extraktionsfeldstärke von 10 kV/mm und einer Breite des Emissionsspektrums von 0.6 eV [66] eine zeitliche Verbreiterung der Elektronenimpulse auf rund 280 fs. Diese Impulsdauer stellt die obere Grenze der später zu erwartenden experimentellen Zeitauflösung dar, welche ihrerseits durch Raumladungseffekte innerhalb der Driftregion und geometrischen Faktoren noch weiter vermindert wird.

2.3.2 Raumladungseffekte

Durch die Coulomb-Kräfte zwischen den Elektronen werden in einem kurzen Elektronenimpulse die führenden Elektronen weiter nach vorne beschleunigt, während die Elektronen an der hinteren Flanke durch die vorangehenden Elektronen abgebremst werden. Dies führt zu einer Verbreiterung des Energiespektrums

der Elektronen und zum anderen zu einer räumlichen Ausdehnung des Paketes, was seinerseits eine Erhöhung der Impulsdauer zur Folge hat.

Während numerische Simulationen dieser Effekte bereits für ~ 10000 Elektronen enorme Rechenleistung benötigen⁸ ist die exakte Verfolgung der Elektronentrajektorien in den meisten Fällen unnötig. Tatsächlich ist vielmehr das Verhalten des gesamten Paketes von Interesse.

Das von Siwick [67] verwendete mean-field-Modell geht zunächst von einer geladenen, zylinderförmigen Scheibe aus. Das Potential einer solchen Scheibe auf seiner Symmetrieachse ist

$$V(z) = \frac{Ne}{2\epsilon_0\pi r^2}(\sqrt{z^2 + r^2} - z). \quad (2.22)$$

Ne bezeichnet hierbei die Ladung der Scheibe, ϵ_0 ist die Dielektrizitätskonstante des Vakuums, r der Scheibenradius und z der axiale Abstand zum Zentrum der Scheibe. Die Kraft auf ein Elektron an der führenden Flanke des Elektronenimpulses der Länge l ist

$$m_e \frac{dv_z}{dt} \Big|_{z=\frac{l}{2}} = -e \frac{dV(z)}{dz} \Big|_{z=\frac{l}{2}} = \frac{Ne^2}{2\epsilon_0\pi r^2} \left(1 - \frac{l}{\sqrt{l^2 + 4r^2}}\right), \quad (2.23)$$

wobei m_e die Elektronenmasse bezeichnet. Da das Problem bezüglich der Vorder- und Hinterflanke des Elektronenimpulses symmetrisch ist, lässt sich die Längenänderung des Impulses durch die Geschwindigkeiten v_z der schnellsten und langsamsten Elektronen gemäß $\frac{dl}{dt} = 2v_z$ beschreiben. Gleichung 2.23 lässt sich somit umschreiben zu

$$\frac{d^2l}{dt^2} = \frac{Ne^2}{m_e\epsilon_0\pi r^2} \left(1 - \frac{l}{\sqrt{l^2 + 4r^2}}\right) \quad (2.24)$$

Der Radius r ist in dieser Rechnung als freier Parameter beliebig veränderbar und kann somit die endliche, vorhandene Strahldivergenz berücksichtigen (durch die

⁸Eine exakte Lösung der Bewegungsgleichung von N Elektronen würde eine Komplexität von $O(N^2)$ besitzen. Vereinfachende Algorithmen wie beispielsweise PIC reduzieren diese Komplexität auf $O(N \log(N))$ [67].

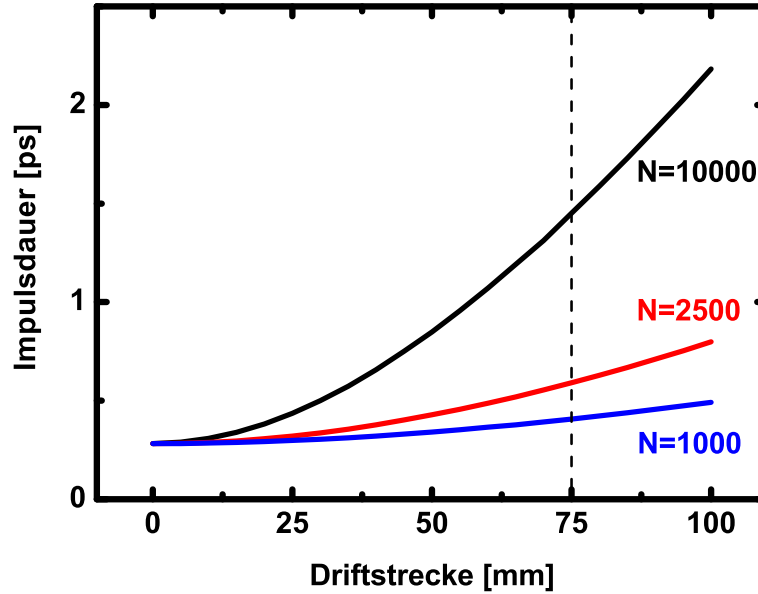


Abbildung 2.8: Zunahme der Elektronenimpulsdauer mit länger werdender Driftstrecke. Als anfängliche Impulsdauer sind 280 fs gewählt worden. Der Strahlradius beträgt $125\ \mu\text{m}$ mit einem Divergenzwinkel von $0.7\ \text{mrad}$. Die Elektronenenergie beträgt $30\ \text{keV}$.

Strahldivergenz nimmt der Radius der Scheibe mit der Propagationslänge zu, siehe Abschnitt 3.1.4). Abbildung 2.8 zeigt das Ergebnis der numerischen Lösung von Gleichung 2.24.

Wie zu erwarten nimmt die Impulsdauer stark mit der Länge der Driftstrecke zu. Dieser Effekt wird besonders bei einer hohen Anzahl von Elektronen pro Impuls bemerkbar. Experimentell ist diese Driftstrecke durch die Positionierung der einzelnen Komponenten und der Größe der magnetischen Fokussierungslinse begrenzt (siehe Kapitel 3). In dem in dieser Arbeit verwendeten Aufbau betrug diese Driftstrecke 75 mm.

Abbildung 2.9 zeigt halblogarithmisch die Abhängigkeit der Impulsdauer von der Anzahl der Elektronen pro Impuls für die experimentell gegebenen Bedingungen. Es zeigt sich, dass für große Driftstrecken ($> \text{mm}$) die Impulsdauer nahezu linear von der Anzahl der Elektronen pro Impuls abhängt.

Unterhalb eines Wertes von ca. 5000 Elektronen/Impuls besitzen die Impulse unter den gegebenen Bedingungen Sub-ps Dauer und sind somit hinreichend kurz zur Untersuchung der vorherig beschriebenen Prozesse. Der in dieser Arbeit gewählte Arbeitspunkt liegt bei ca. 2500 Elektronen/Impuls (siehe Abschnitt 3.3). Diese Impulse besitzen eine Dauer von rund 650 fs.

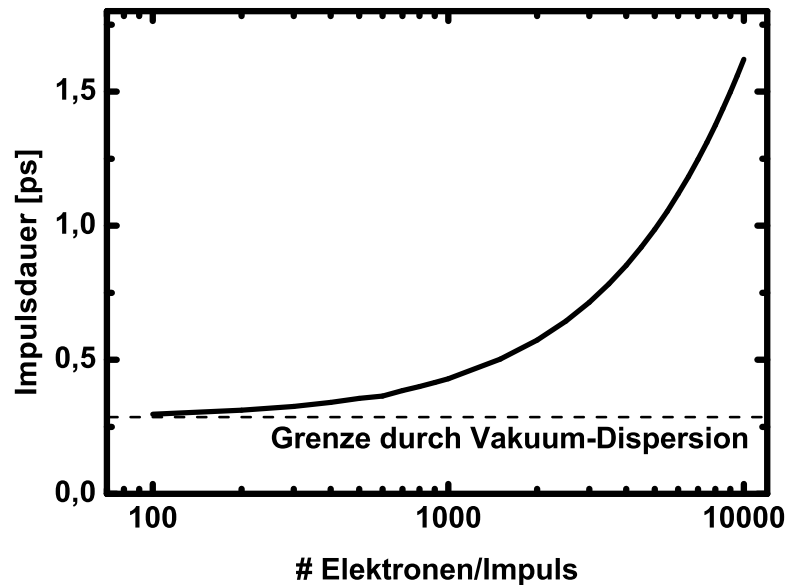


Abbildung 2.9: Abhängigkeit der Elektronenimpulsdauer von der Anzahl der enthaltenen Elektronen für eine Driftstrecke von 75 mm.

2.4 Schnelle Gitteraufheizung nach optischer Anregung

Wird Materie mit ultrakurzen optischen Impulsen bestrahlt, so findet zunächst eine Wechselwirkung mit dem elektronischen System statt. Die Elektronen werden durch das elektromagnetische Feld der Impulse angeregt und gewinnen somit an Energie. Das elektronische System wird „heiss“ während das Gittersystem „kalt“ bleibt. Dies lässt sich leicht makroskopisch anhand der unterschiedlichen Wärmekapazitäten⁹ und mikroskopisch an den unterschiedlichen Massen von Elektronen und Kernen verstehen.

Durch die optische Anregung werden die Elektronen in höhere Energiezustände befördert, deren energetische Differenz zum Grundzustand der Photonenenergie (oder einem Vielfachen hiervon) entspricht (Abbildung 2.10b). Das elektronische System befindet sich somit unmittelbar nach der Anregung zunächst in einem nicht thermalisiertem Zustand.

Durch Elektron-Elektron-Stöße (mittlere Stoßzeiten $\tau_{e-e} \approx 10$ fs, [36], S.11) findet nun eine Umbesetzung der elektronischen Zustände statt. Das elektronische System thermalisiert und die energetische Verteilung nähert sich wieder der Fermi-Dirac-Verteilung (Abbildung 2.10c).

Diese Prozesse lassen sich direkt mit Hilfe zeitaufgelöster Photoelektronenspektroskopie beobachten (siehe bspw. [37, 39]). Typische Thermalisierungszeiten des elektronischen Systems wurden in solchen Messungen zu einigen zehn bis hundert Femtosekunden bestimmt. Generell lässt sich beobachten, dass diese Zeitskala mit

⁹In Metallen bspw. betragen typische Wärmekapazitäten des elektronischen Systems bei Raumtemperatur $10^5 J/m^3 K$, die entsprechenden Kapazitäten des Gittersystems sind rund 100mal größer.

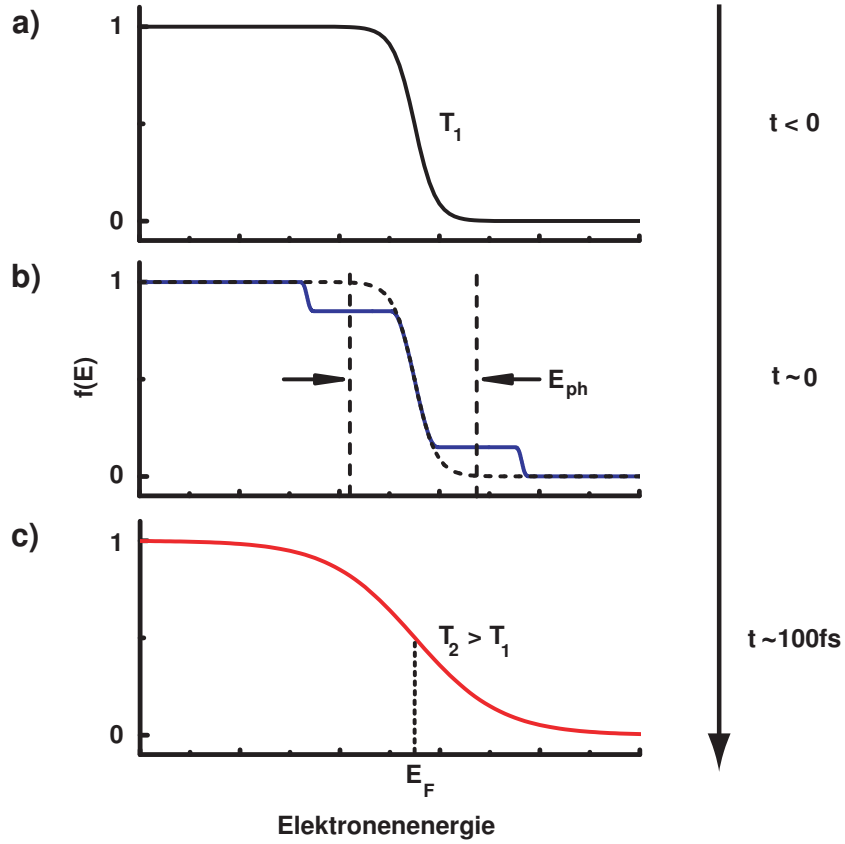


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung der elektronischen Dynamik nach optischer Anregung unter Vernachlässigung elektronischer Zustandsdichten.

wachsender Dichte angeregter Ladungsträger abnimmt, da sich ein günstigeres Verhältnis zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen einstellt [77]. Unmittelbar nach der optischen Anregung befindet sich der Festkörper in einer Ungleichgewichtssituation. Der Körper strebt nun sein thermodynamisches Gleichgewicht an und es kommt durch Elektron-Phonon-Wechselwirkung zu einem Energieaustausch zwischen elektronischem und phononischem System.

Obwohl die typischen Stoßzeiten τ_{e-ph} zwischen Elektronen und Phononen durchaus vergleichbar mit den Stoßzeiten der Elektronen τ_{e-e} sind [77] erfordert ein nennenswerter Energieübertrag zwischen Elektronen und Phononen aufgrund der unter-

schiedlichen Massen viele Stöße. Die typische Zeitskala für diesen Austausch beträgt einige hundert Femtosekunden bis zu einigen zehn Pikosekunden und ist von der detaillierten elektronischen und phononischen Struktur des Festkörpers und der angeregten Ladungsträgerdichte abhängig.

Da die elektronische Dynamik sich hauptsächlich in einem energetischen Bereich $\Delta E \approx \hbar\omega$ um die Fermi-Energie E_F abspielt ist die elektronische Zustandsdichte in diesem Bereich für die Dauer des Transferprozesses von Bedeutung [80]. Sind viele Zustände vorhanden, in denen die Elektronen aus ihrem angeregten Zustand heraus durch Energieabgabe übergehen können, hat das elektronische System die Möglichkeit, schnell die Energie an das Gittersystem weiterzugeben.

Die optische (elektronische) Anregung von Festkörpern führt also zu einer verzögerten Aufheizung des Gittersystems auf der Zeitskala einiger hundert Femtosekunden bis zu einigen zehn Pikosekunden. Die Dauer dieses Prozesses ist hierbei von der elektronischen und phononischen Struktur des Körpers abhängig.

2.4.1 Experimentelle Beobachtung des Kopplungsverhaltens

Um den voran beschriebenen energetischen Austausch zwischen phononischem und elektronischen System direkt zu beobachten, benötigt man Experimente mit hoher Zeitauflösung.

Die Beobachtung der elektronischen Dynamik wurde in den letzten 20 Jahren intensiv betrieben. Hierbei bedient man sich entweder indirekter optischer Methoden oder der Photoelektronenspektroskopie (PES).

Die optische Anregung von Ladungsträgern führt zu Änderungen der optischen Eigenschaften des Materials. Durch Messung der transienten Transmission oder Reflektivität in optischen Anrege-Abfrage-Experimenten lassen sich somit (indirekt)

Rückschlüsse auf den zeitlichen Verlauf der Temperatur des elektronischen Systems ziehen (siehe bspw. [78]). Problematisch an diesen Methoden ist, dass die genauen Abhängigkeiten der optischen Konstanten von der elektronischen Temperatur oft nicht bekannt sind [41]. Diese Methode liefert somit nur indirekte Informationen.

Die zeitaufgelöste PES hingegen erlaubt die direkte Beobachtung der Energieverteilung der Elektronen und ist somit auch in der Lage, die Nichtgleichgewichtszustände des elektronischen Systems direkt abzubilden [37].

Die Beobachtung des zeitlichen Verlaufs der Gittertemperatur kann beispielsweise mit Hilfe von zeitaufgelösten Raman-Messungen erfolgen ([38]). Betrachtet man den zeitlichen Verlauf der Intensitäten der Stokes- und Anti-Stokes-Linien nach optischer Anregung, so erhält man die Phononenbesetzungszahlen der entsprechenden Moden. Ramanspektroskopie erlaubt allerdings nur die Beobachtung langwelliger Phononen.

Dagegen kann bei zeitaufgelöster Röntgen- und Elektronenbeugung über die Messung des Debye-Waller-Faktors die mittlere quadratische Auslenkung der Gitteratome und damit die Gittertemperatur direkt bestimmt werden. Es müssen keine weiteren, fehlerbehafteten Annahmen über die Materialantwort gemacht werden, wie bspw. in den optischen Messungen. Die Messung der Gittertemperatur wird zudem nicht durch den Zustand des elektronischen Systems beeinflusst.

2.4.2 Das Zwei-Temperatur-Modell

Der energetische Austausch zwischen elektronischem und phononischem System wird häufig - speziell in Metallen - mit Hilfe des Zwei-Temperatur-Modelles (2TM) beschrieben. Das von Anisimov [22] bereits 1974 vorgeschlagene Modell beschreibt die beiden Systeme mit zwei Temperaturen $T_e(\mathbf{r}, t)$ und $T_l(\mathbf{r}, t)$, deren zeitliche und räumliche Entwicklung über zwei gekoppelte Differentialgleichungen beschrieben werden kann:

$$c_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} = \nabla(\kappa_e(T_e, T_l) \nabla T_e) - g(T_e - T_l) + S(\mathbf{r}, t) \quad (2.25)$$

$$c_l(T_l) \frac{\partial T_l}{\partial t} = \nabla(\kappa_l(T_l) \nabla T_l) + g(T_e - T_l) \quad (2.26)$$

Hier bezeichnen $c_{e/l}$ die spezifischen Wärmekapazitäten des elektronischen und des phononischen Systems, $\kappa_{e/l}$ die Temperaturleitfähigkeiten¹⁰ und $S(\mathbf{r}, t)$ den Quellterm, der äußere Einflüsse auf das elektronische System (hier: optische Anregung) beschreibt. Das Modell nimmt einen linearisierten, temperaturabhängigen Kopplungsterm $g(T_e - T_l)$ mit dem Parameter g an, der die Stärke der Kopplung zwischen Elektronen und Phononen beschreibt. Die Gültigkeit dieses Modells zur Beschreibung der elektronischen Dynamik wurde bereits für verschiedenste Parameterbereiche eingehend untersucht und in zahlreichen Experimenten bestätigt ([79, 43, 44, 78] und darin erwähnte Referenzen). Ebenso existieren zahlreiche Weiterentwicklungen dieses Modells, welche z.B. auch ballistischen Elektronentransport mit einbeziehen [48, 49].

Für die experimentellen Verhältnisse bei der Transmissionselektronenbeugung an dünnen Schichten nach moderater optischer Anregung lassen sich die Gleichungen erheblich vereinfachen. Die einzelnen Terme und die sich ergebenden Vereinfachungsmöglichkeiten werden in den nächsten Abschnitten erklärt.

¹⁰Diese Größen sollte nicht mit den Wärmeleitfähigkeiten $\lambda_{e/l}$ verwechselt werden. Es gilt der Zusammenhang $\kappa_{e/l} = \frac{\lambda_{e/l}}{\varrho_{e/l} c_{e/l}}$, wobei $\varrho_{e/l}$ die Massendichten bezeichnet.

2.4.2.1 Quellterm

Der Quellterm $S(\mathbf{r}, t)$ in Gleichung 2.25 beschreibt zeitabhängig die im elektronischen System deponierte Energiemenge pro Volumeneinheit. Im Falle optischer Kurzimpulsanregung bietet sich die Beschreibung durch das zeit- und ortsabhängige Intensitätsprofil $I(\mathbf{r}, t)$ der optischen Anregungsimpulse an [78]. Bei der Anregung dünner Schichten kann das gesamte Verhalten in lateraler Dimension vernachlässigt werden. Dies wird experimentell dadurch realisiert, dass der Strahlquerschnitt der optischen Anregungsimpulse (viel) größer als der des abfragenden Elektronenimpulses gewählt wird. In laterale Richtung erfährt der Film somit ein homogenes Anregungsprofil. Bedingt durch diese Anregung ergibt sich die maximale Temperatur des elektronischen Systems zu

$$T_{e,max} = \sqrt{\frac{2AF_{ein}}{dA_e}}, \quad (2.27)$$

wobei F_{ein} [J/m^2] die eingestrahlte optische Fluenz und A_e den Koeffizienten der elektronischen Wärmekapazität (siehe Abschnitt 2.4.2.3) bezeichnen. Bei moderaten Anregungsfluenzen $\sim 1 \frac{mJ}{cm^2}$ heizt das elektronische System somit auf Temperaturen von einigen tausend Kelvin auf.

Tatsächlich ist die Beschreibung des Elektronengases durch eine Temperatur auf der Zeitskala der Anregung (100 fs) nicht möglich [77]. Es bietet sich somit an, den Quellterm $S(\mathbf{r}, t)$ zu vernachlässigen und vielmehr die Anregung indirekt durch Setzen entsprechender Anfangsbedingungen $T_e(z, 0)$ zu berücksichtigen¹¹. Zwar bietet sich hier die durch Gleichung 2.27 bestimmte Maximaltemperatur des elektronischen Systems an, diese unterliegt jedoch den fehlerbehafteten Absorptionsvermögen A , der Schichtdicke d und dem Fehler in der Bestimmung der eingestrahnten Fluenz. Die optischen Konstanten dünner Schichten können z.T. erheblich von denen solider Festkörpermateriale abweichen. Zudem ergeben sich für dünne Schichten

¹¹Hierdurch vernachlässigt man den Energietransfer auf der obig erwähnten Zeitskala. Dies ist für hinreichend schwache e-ph-Kopplung und vernachlässigbare Diffusionseffekte gerechtfertigt.

Interferenzeffekte, deren Auswirkung stark mit der fehlerbehafteten Schichtdicke ($\Delta d/d \approx 0.1$) variieren können. Diese Größen können demnach nur mit Messung der optischen Reflektivität und Transmission mit hinreichender Genauigkeit ermittelt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein alternativer Ansatz zur Bestimmung der Anfangsbedingungen gewählt. Aus den gemessenen Gittertemperaturen T_{asy} nach erfolgtem Energieaustausch wird mit Hilfe der Energieerhaltung die anfängliche Temperatur des Elektronischen Systems zu

$$T_e(0) = \sqrt{\left(\frac{2c_l}{A_e}(T_{asy} - T_R) + T_{asy}^2\right)}. \quad (2.28)$$

bestimmt, wobei T_R die Raumtemperatur (300 K) bezeichnet. Dies wird in Abschnitt 4.2 näher erläutert.

2.4.2.2 Räumliche Diffusion

Die in den Gleichung 2.25 und 2.26 vorhandenen Diffusionsterme brauchen unter den gegebenen experimentellen Bedingungen nicht berücksichtigt zu werden. Der Beitrag zur Wärmeleitung durch das Gittersystems lässt sich auf den betrachteten Zeitskalen (ps) durch die verhältnismässig geringen mittleren Schallgeschwindigkeiten $c_s \approx 1000 \frac{m}{s}$ vollkommen vernachlässigen und wird daher häufig bei der Formulierung des 2TM gar nicht erst erwähnt.

Anders hingegen ist die Vernachlässigung der räumliche Diffusion der elektronischen Energie zunächst nicht offensichtlich gerechtfertigt. Die relevante Längenskala ist hier ebenfalls durch die Schichtdicke d gegeben, d.h. laterale Effekte sind auch hier zu vernachlässigen. Die optischen Eindringtiefen in Metallen liegen in eben dieser Größenordnung, so das der Film nach der Anregung eine leicht inhomogene Energieverteilung der Ladungsträger entlang der Schichtdicke aufweist.

Der auf kurzer Zeitskala dominierende Effekt für die Homogenisierung der Energieverteilung ist der ballistische Elektronentransport. Die Geschwindigkeit ballistischer Elektronen liegt in der Größenordnung typischer Fermi-Geschwindigkeiten $v_{bal} \approx 10^6 \frac{m}{s}$ [42, 45]. Die Homogenisierung findet auf der ballistischen Länge d_{bal} statt, der mittlere Weg, den ein Elektron ohne Stöße im Festkörper zurücklegen kann. Diese Größe wurde in den hier verwendeten Metallen zu $d_{bal,AU} \approx 100$ nm und $d_{bal,CU} \approx 70$ nm bestimmt (siehe [78] und darin enthaltene Referenzen). Werte dieser Größenordnung lassen sich für Elektronen der Energie ~ 1 eV auch der universellen Kurve in Abschnitt 2.1.5 entnehmen.

Die Homogenisierung der angeregten Ladungsträgerdichte über die Schichtdicke d ist somit vollständig durch ballistischen Transport gewährleistet, welcher auf der Zeitskala einiger 10 Femtosekunden stattfindet. Diese Zeitskala ist gegenüber den betrachteten Zeitskalen für den energetischen Austausch zwischen elektronischem und phononischem System zu vernachlässigen.

Der Vergleich experimenteller Daten optischer Reflektivitäts- und Transmissionsmessungen mit dem 2TM zeigte für die in dieser Arbeit benutzten Materialien, dass sich Wärmediffusion für dünne Schichten tatsächlich vernachlässigen lässt [78, 79].

2.4.2.3 Wärmekapazitäten

Die in Abschnitt 2.4.2.1 abgeschätzten Temperaturerhöhungen des elektronischen Systems führen - bedingt durch die rund 100fach größere Wärmekapazität des Gitters - nur zu einer geringen Erhöhung der Gittertemperatur. Diese Temperaturerhöhungen liegen in der Größenordnung von einigen zehn bis hundert Kelvin. Innerhalb dieses Bereiches um die Raumtemperatur lässt sich die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität des Gitters vernachlässigen und durch den tabellierten Wert bei Raumtemperatur nähern. Diese Näherung ist für Gittertemperaturen in der Größenordnung der Debye-Temperatur gerechtfertigt.

Die Wärmekapazität des elektronischen Systems kann durch die lineare Relation $c_e(T_e) = A_e T_e$ beschrieben werden (siehe bspw. [74], S. 158f), wobei A_e [$J/m^3 K^2$] den Sommerfeld-Parameter bezeichnet. Diese Näherung ist gültig für elektronische Temperaturen, die kleiner als die Fermi-Temperatur der betrachteten Materialien sind ($T_e \ll \frac{E_F}{k_B}$). Detaillierte Rechnungen unter Berücksichtigung realer elektronischer Zustandsdichten [80] zeigen, dass diese Näherung tatsächlich für Temperaturen bis zu einigen tausend bis zehntausend Kelvin haltbar ist.

2.4.2.4 Elektron-Phonon-Kopplungskonstante

Der in Gleichung 2.25 eingeführte e-ph-Kopplungsparameter g beschreibt die Stärke der Kopplung des elektronischen Systems an das Gitter. Je größer der Kopplungsparameter, desto schneller erfolgt der Energietransfer. Typische Größenordnungen dieses Parameters sind $10^{15}..10^{18} \frac{W}{m^3 K}$.

Die in [80] aufgeführten Rechnungen zeigen, dass der Kopplungsparameter mit steigender Temperatur des elektronischen Systems abnehmen, zunehmen oder auch nichtmonotones Verhalten zeigen kann. Für die in dieser Arbeit betrachteten Materialien und Temperaturbereiche des elektronischen Systems schwankt der Betrag dieses Parameters ungefähr um einen Faktor Zwei, allerdings nur für kurze Zeiten, in denen das elektronische System Temperaturen einiger Tausend Kelvin übersteigt. Die Annahme eines konstanten Parameters stellt somit keinen allzu großen Fehler da. Der Parameter wird daher auch als Elektron-Phonon-Kopplungskonstante bezeichnet.

Die Elektron-Phonon-Kopplung spielt besonders in der Supraleitung eine wichtige Rolle. P. B. Allen [75] erkannte den Zusammenhang zwischen der Konstante g und der in der BCS-Theorie der Supraleitung benutzten Konstanten λ und leitete folgenden formalen Zusammenhang her:

$$g_{\infty} = \frac{3\hbar}{\pi k_b} A_e \lambda < \omega^2 > \quad (2.29)$$

Hier bezeichnen A_e den Sommerfeld-Parameter der elektronischen Wärmekapazität, $< \omega^2 >$ die mittlere quadratische Phononenfrequenz und λ den Elektron-Phonon-Kopplungsparameter der Supraleitung.

2.4.2.5 Lösung des 2TM

Gemäß den voran angebrachten Näherungen lassen sich die Gleichungen 2.25 und 2.26 vereinfachen gemäß

$$-A_e T_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = c_l \frac{\partial T_l}{\partial t} = g(T_e - T_l). \quad (2.30)$$

Dies ist zugleich die einfachst mögliche Darstellung des 2TM. Gleichung 2.30 stellt eine nichtlineare Differentialgleichung in T_e dar, die sich nicht analytisch, jedoch leicht numerisch integrieren lässt. Abbildung 2.11 zeigt die Lösung dieser Gleichung für zwei verschiedene Kopplungskonstanten unter Verwendung willkürlich gewählter Parameter der Wärmekapazitäten typischer Größenordnung.

Vor der Anregung ($t < 0$) befinden sich beide Teilsysteme auf Raumtemperatur. Zum Zeitpunkt der Anregung ($t = 0$) steigt die Temperatur des elektronischen Systems sprunghaft an, während das Gittersystem zunächst kalt bleibt. Der Energietransfer erfolgt auf einer Zeitskala, die hauptsächlich durch den Betrag der Kopplungskonstanten g bestimmt ist.

Nach einer gewissen Zeit besitzen beide Systeme dieselbe Temperatur und es erfolgt kein weiterer Energieaustausch. Diese Endtemperatur wird im wesentlichen durch die Wärmekapazität des Gittersystems c_l bestimmt und beträgt bei den hier betrachteten Anregungsbedingungen einige Zehn bis Hundert Kelvin über Raumtemperatur. Die Abkühlung des Gesamtsystems würde nun durch Wärmeleitung an die Umgebung erfolgen, welche in Gleichung 2.30 vernachlässigt wird.

Zusammenfassung

Die zeitaufgelöste Elektronenbeugung hochenergetischer Elektronen in Transmissionsgeometrie ermöglicht die Untersuchung der atomaren Konfiguration dünner Schichten auf der Sub-ps Zeitskala.

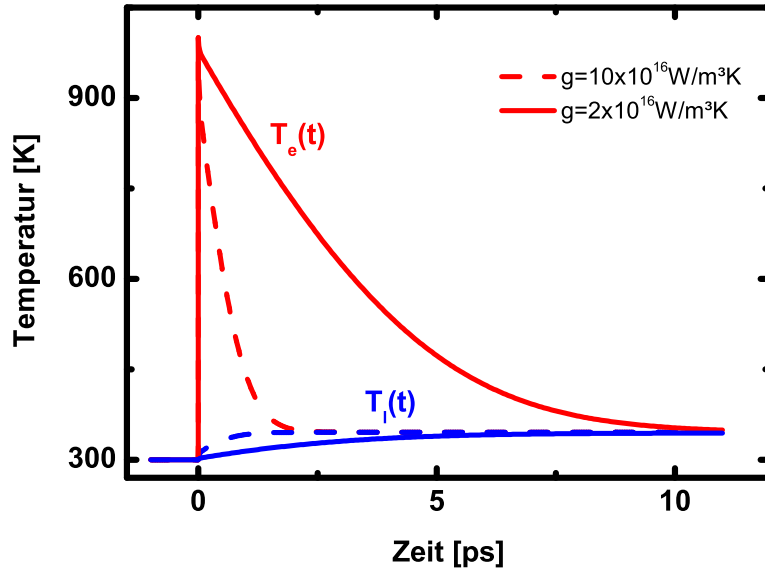


Abbildung 2.11: Numerische Lösung des 2TM für zwei verschiedene Kopplungskonstanten g . Als Parameter wurden $A_e = 100 \text{ J/m}^3\text{K}^2$ und $c_l = 10^6 \text{ J/m}^3\text{K}$ gewählt. Die Elektronentemperatur nach optischer Anregung beträgt in beiden Fällen 1000 K.

Ein grosses Hindernis bei der experimentellen Realisierung hoher Zeitauflösung stellen Raumladungseffekte dar, die sich durch detaillierte Analyse der zeitlichen Dynamik ultrakurzer Elektronenimpulse weitestgehend minimieren lässt.

Durch die Ausnutzung des Debye-Waller-Effektes lässt sich die transiente Gittertemperatur nach optischer Kurzimpulsanregung in Anrege-Abfrage-Experimenten direkt beobachten. Die Zeitskala auf der das Gittersystem sich aufheizt ist durch die Stärke der Kopplung des elektronischen an das phononische System und der angeregten Ladungsträgerdichte gegeben und hängt im wesentlichen von der detaillierten elektronischen und phononischen Struktur des betrachteten Materials ab. Das zeitliche Verhalten dieser Prozesse lässt sich für Metalle im Rahmen des 2TM qualitativ vorhersagen und direkt mit den Ergebnissen von Temperaturmessungen des elektronischen Systems oder den - hier dargestellten - Messungen der transienten Gittertemperatur vergleichen.

Kapitel 3

Experimenteller Aufbau

Die zeitaufgelöste Elektronenbeugung bringt als junge und neue Technik neben einer Vielzahl von möglichen Anwendungen natürlich auch einige experimentelle Probleme und Herausforderungen mit sich. Die Überwindung dieser Probleme, wie bspw. die in Abschnitt 2.3 dargestellte Raumladungsproblematik, führte jedoch über den Zeitraum zweier Dekaden hinweg zum erfolgreichen Einsatz dieser Technik und ermöglichte somit die Kombination atomarer räumlicher mit Sub-pikosekunden zeitlicher Auflösung.

In dem vorliegenden Kapitel wird der in dieser Arbeit verwendete experimentelle Aufbau erklärt, Problematiken erläutert und deren Lösung dargestellt. Im Anschluss findet sich - neben einer kurzen Zusammenfassung - ein kurzer Ausblick auf Verbesserungsmöglichkeiten.

3.1 Überblick

Um die notwendige, hohe Zeitauflösung im Sub-pikosekunden-Bereich zu erreichen, wird das sogenannte „Anrege-Abfrage“-Schema verwendet. Ein ultrakurzer Lichtimpuls regt zunächst das zu untersuchende Material an. Nach einer präzise einstellbaren Verzögerungszeit wird dann der momentane Zustand des Systems mit einem

weiteren ultrakurzen Impuls (in diesem Fall ein Elektronenimpuls) abgefragt. Durch Veränderung der Verzögerungszeit zwischen beiden Impulsen wird somit eine Reihe von Schnappschüssen erzeugt, die den zeitlichen Verlauf des durch den Anregeimpuls induzierten Prozesses widerspiegeln.

Da die Synchronisation ultrakurzer Elektronenimpulse mit unabhängig erzeugten optischen Impulsen eine - mittlerweile mit erheblichem Aufwand gelöste - experimentelle Schwierigkeit darstellt [65], bietet es sich an, beide Impulse aus einer Quelle zu erzeugen. Diese beiden Impulse sind somit perfekt zueinander synchronisiert. Die Verzögerung zwischen den beiden Impulsen wird mit Hilfe einer optischen Verzögerungsstrecke erzeugt, d.h. der optische Lichtweg des Anregeimpulses wird verlängert (Eine Verzögerung von 100 fs entspricht einem optischen Laufweg von 30 μm). Die durch diese Methode erreichbare Zeitauflösung ist somit grundlegend nur durch die Dauer der beiden beteiligten Impulse begrenzt. Abbildung 3.1 zeigt eine schematische Darstellung des verwendeten experimentellen Aufbaus.

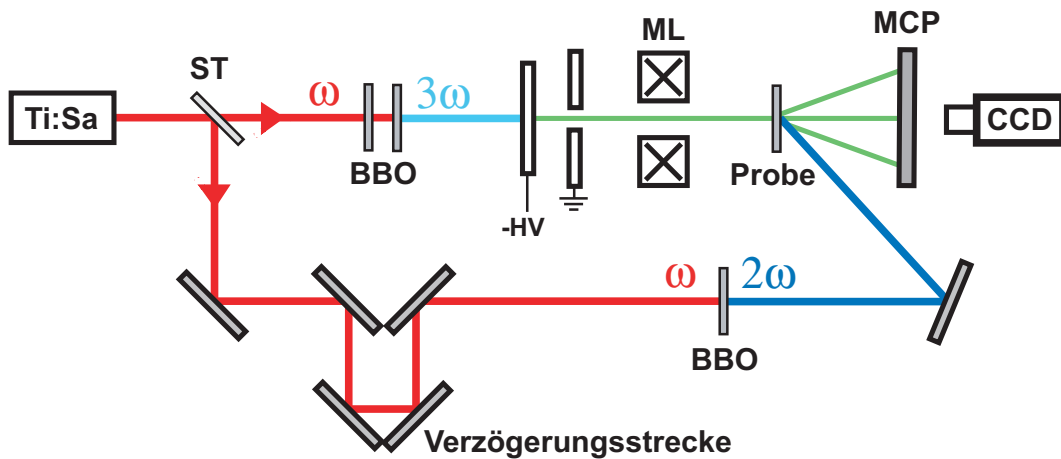


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau des optischen Anrege-/Elektronen Abfrage-Experimentes. **ST**: Strahlteiler, **ML**: magnetische Linse, **MCP**: Mehrkanalplattendetektor (*MultiChannelPlate*), **BBO** : nichtlinearer, optischer Kristall, **CCD** : Kamera (*charge-coupled device*) .

Ultrakurze Laserimpulse eines Ti:Sa CPA Lasersystemes werden zunächst zu gleichem Anteil durch einen Strahlteiler aufgespalten. Der als Anregestrahл verwendete Teil durchläuft eine optische Verzögerungsstrecke, wird dann optional frequenzverdoppelt und fällt auf das zu untersuchende Material. Der andere Teilstrahl wird zunächst frequenzverdreifacht und trifft dann innerhalb einer Vakuumkammer auf eine Photokathode, wo ein ultrakurzer Elektronenimpuls ausgelöst wird. Diese Photoelektronen werden auf hohe kinetische Energie beschleunigt und mit Hilfe einer magnetischen Fokussierungslinse auf einen Mehrkanalplattendetektor abgebildet. Die Beugung dieser Photoelektronen an dem zu untersuchenden Material - welches zuvor durch den Anregestrahл angeregt wurde - erzeugt ein Beugungsbild, das die momentane Struktur der Probe widerspiegelt. Dieses Beugungsbild wird (außerhalb der Vakuumkammer) mit Hilfe einer CCD-Kamera aufgenommen.

In den folgenden Abschnitten werden die einzelnen Komponenten und Details des Aufbau gezeigt, und die vorhandenen experimentelle Möglichkeiten, Schwierigkeiten und Grenzen erörtert.

3.1.1 CPA-Lasersystem

Die ultrakurzen Laserimpulse wurden von einem „Chirped-Pulse-Amplifier“ Lasersystem geliefert. Ein Titan-Saphir-Oszillator erzeugt mit Hilfe der „Kerr-lense mode locking“ -Technik Impulse (Impulsdauer 20 fs) mit einer Zentralwellenlänge von 800 nm und Impulsenergien von 0.1 nJ bei einer Repetitionsrate von ca. 80 MHz. Diese Impulse werden in einer Gitteranordnung (Stretcher) auf eine Dauer von 170 ps gestreckt, um die nach der Verstärkung auftretenden Spitzenintensitäten so weit zu reduzieren, dass keine Beschädigungen der Laseroptiken und Verstärkerkristalle auftreten können. Die gestreckten Impulse durchlaufen eine mehrstufige Verstärkeranordnung, werden dort um das 10^7 -fache verstärkt und anschließend in einem optischen Kompressor wieder auf eine Impulsdauer von 40 fs rekomprimiert. Für Experimente stehen abzüglich der Kompressionsverluste Laserimpulse mit Impuls-

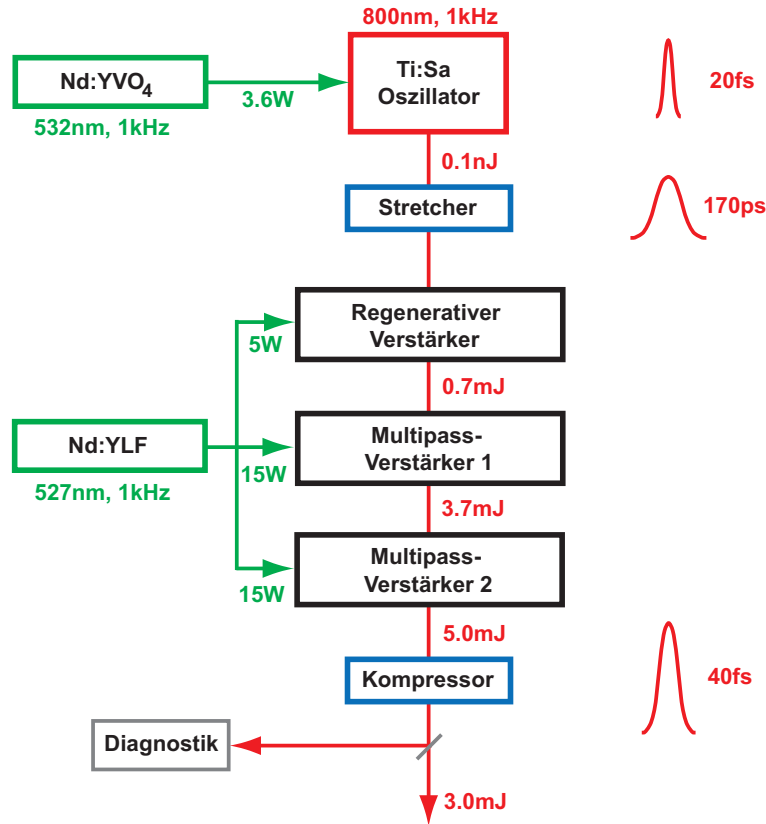


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau des verwendeten Lasersystems.

energien von bis zu 3 mJ bei einer Repetitionsrate von 1 kHz zur Verfügung. Diese Impulse erzeugen bei geeigneter Fokussierung Spitzenintensitäten, die zur optischen Anregung und zur Erzeugung hinreichend intensiver Elektronenimpulse ausreichen.

Während des gesamten Messvorganges lassen sich alle wichtigen Laserparameter wie Impulsdauer, -energie und Strahlposition in Echtzeit überwachen. Abbildung 3.2 zeigt den schematischen Aufbau des gesamten Lasersystems.

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente sind zwei Parameter dieses Systems von besonderer Bedeutung. Zum einen ist die Strahllagestabilität sowohl auf der Kurz- wie auch auf der Langzeitskala für die Stabilität des Photoemissionsprozesses und der daraus resultierenden Messgenauigkeit von entscheidender Bedeutung.

Zum anderen sind aus demselben Grund hohe Anforderungen an die Puls-zu-Puls Stabilität der Impulsenergie zu stellen. Auf beide Punkte wird in den Abschnitten 3.2 und 3.4 näher eingegangen.

3.1.2 Elektronenquelle

Das Kernstück des gesamten experimentellen Aufbaus stellt die Elektronenquelle dar. Gemäß den in Abschnitt 2.3 dargestellten Überlegungen hängt die erreichbare zeitliche und räumliche Auflösungsvermögen des gesamten experimentellen Aufbaus stark von der Beschaffenheit der Quelle ab. Die Quelle besteht im wesentlichen aus einer Photokathode, aus der mit Hilfe der frequenzvervielfachten Laserimpulse Elektronen ausgelöst werden, und der Anode.

3.1.2.1 Photokathode und Beschleunigungsregion

Die Photokathode besteht aus einem Kathodenhalter aus Edelstahl, in dem ein mit verschiedenen Schichten bedampftes Saphirplättchen eingeklebt wurde. Zunächst wurden beidseitig mit Hilfe verschiedener Masken dünne Wolfram-Filme als Haftsicht und zur Gewährleistung der elektrischen Leitfähigkeit auf das Substrat aufgebracht. Die Photoemission findet in einem dünnen Silberfilm von 40 nm Schichtdicke statt. Es gibt verschiedene Gründe für die Wahl dieses Materials.

Zum einen liegt die Austrittsarbeit von Silber¹ nah an der Photonenenergie der dritten Harmonischen (4.65 eV), womit die in Abschnitt 2.3.1 dargestellte Impulsdauerverbreiterung aufgrund der Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen weitestgehend minimiert wird. Zum anderen ist in der gegebenen Geometrie des experimentellen Aufbaus die Gefahr gegeben, dass die Laserimpulse (durch die Photokathode) direkt auf den Mehrkanalplattendetektor fallen könnten. Dies könnte zur Beeinträchtigung des Verstärkungsverhaltens oder gar zur Zerstörung einzelner Mikrokanäle

¹Tatsächlich findet sich in der Literatur eine Vielzahl von Werten für dünne Schichten, abhängig von kristalliner Form, Schichtdicke und Oberflächenqualität (siehe beispielsweise [55]).

führen. Silber zeigt bei der gegebenen Schichtdicke nur eine optische Transmission von 19.2 Prozent [53], im Gegensatz zu anderen Materialien wie beispielsweise Gold (27.5 Prozent).

Die schichtdickenabhängige Photoemission dünner Silberfilme wurde von Aeschlimann und Mitarbeitern eingehend untersucht [54]. Eine Schichtdicke von 40 nm zeigte sich hier optimal für eine hohe Elektronenausbeute.

Abbildung 3.3 zeigt schematisch den Aufbau der verwendeten Photokathode. Die Laserimpulse treten rückseitig durch eine Aussparung in dem Kathodenhalter und treffen auf das beschichtete Substrat. Das gesamte Konstrukt befindet sich auf hohem negativem Potential (-30 kV). Die Spannungsversorgung erfolgt durch eine hochstabile Gleichspannungsquelle (Spannungsstabilität $< 10^{-5}$, Restwelligkeit $< 10^{-5}$). Die ausgelösten Elektronen werden zur Anode - eine planpolierte Platte auf Massepotential - hin beschleunigt und treten dort durch ein Loch von 100 μm Durchmesser aus. Sowohl Anode als auch Kathode sind von einem auf Massepoten-

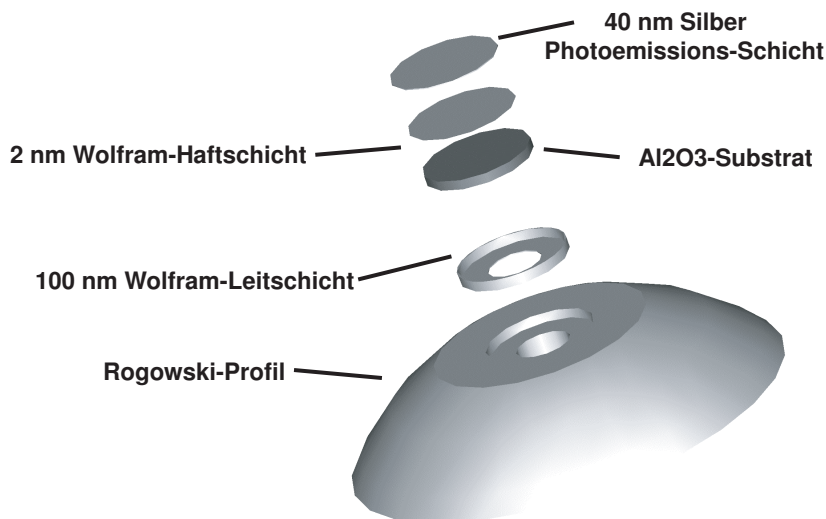


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der verwendeten Photokathode mit Halter.

tial liegendem Zylinder umgeben, so dass die gesamte Elektronenquelle gegenüber der Experimentierkammer keine Potentialdifferenz spürt. Auf diese Weise ist keine weitere Beeinflussung der Impulse nach dem Verlassen der Quelle zu erwarten.

Wie in Abschnitt 2.3.1 gezeigt wurde, führt die endliche energetische Breite der Elektronenimpulse zu einer Verbreiterung der Elektronenimpulsdauer. Die Beschleunigungsstrecke muss somit so kurz wie möglich gehalten werden. Die in dieser Arbeit verwendete Beschleunigungsspannung von 30 kV limitiert den Abstand zwischen Anode und Kathode auf einen durch typische Durchbruchfeldstärken (ca. 10-15 kV/mm) begrenzten Wert von 3 mm. Um elektrische Durchbrüche durch Feldüberhöhungen an Spitzen und Kanten zu verhindern, wurden sowohl Kathode als auch Anode sorgfältig poliert. Der Kathodenhalter wurde zudem gemäß dem von Rogowski [50, 51] vorgeschlagenen Form entworfen. Das Rogowski-Profil beschreibt ein geometrisches Profil, welches bezüglich einer parallel hierzu angeordneten, halbuendlichen Ebene die höchste elektrische Feldstärke in der Mitte der Anordnung besitzt. Somit sind Feldüberhöhungseffekte an den Rändern der Kathode und Anode minimiert.

Tatsächlich ließen sich an der beschriebenen Beschleunigungsregion bis zu 36 kV Spannungsdifferenz ohne bzw. mit nur vereinzelt elektrischen Durchbrüchen anlegen. Die Durchbruchsspannung hing hierbei stark vom erreichten Enddruck in der Vakuumkammer und der Abpumpzeit nach Einbau der Quelle sowie der dabei vorhandenen Luftfeuchtigkeit ab. Nach dem Einbau wurde die Spannung sukzessiv um 2 kV/Stunde bis zum Endwert (30 kV) erhöht. Vereinzelt ließen sich hierbei weiterhin während des Experimentes Durchbrüche feststellen.

3.1.3 Detektion

Als ortsauflösender Elektronendetektor wurde in dieser Arbeit eine Mehrkanalplatte mit Phosphorschirm verwendet. Die auf den Detektor einfallenden Elektronen treffen zunächst - ähnlich wie in einem Elektronenvervielfacher - innerhalb kleiner Mikrokanäle auf die Kanalwände, wo sie Sekundärelektronen auslösen. Diese Sekundärelektronen verlassen die Kanalwand und treffen - durch eine angelegte Spannung beschleunigt - ihrerseits auf die gegenüberliegende Kanalwand usw. Der verwendete Detektor besteht tatsächlich aus zwei solcher - zueinander verkippten - Mehrkanalplatten (sogenannte Chevron-Konfiguration). Die hierbei erreichte Ladungsverstärkung liegt im Bereich von $10^5 - 10^6$ [52]. Der erzeugte Elektronenstrom wird weiter

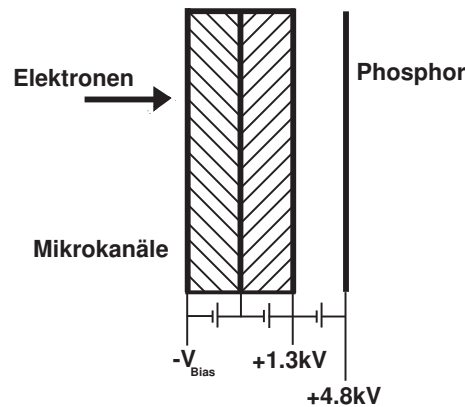


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des Mehrkanalplattendetektors.

beschleunigt und erzeugt auf einem hinter den Kanalplatten angeordneten Phosphorschirm (Phosphor P20, Zentralemissionswellenlänge 530 nm) durch Fluoreszenz ein räumlich aufgelöstes Abbild des einfallenden Elektronenstroms. Das erzeugte Fluoreszenzbild kann dann vakuumextern mit einer Kamera beobachtet werden. Die Nachweiswahrscheinlichkeit für 30 kV-Elektronen beträgt laut Hersteller rund 65 Prozent. Zusammen mit der offenen Fläche des Detektors (Verhältnis der Kanalfläche zu dem Zwischenraum zwischen den Kanälen) von 55 Prozent ergibt sich somit eine effektive Nachweiswahrscheinlichkeit von 36 Prozent.

Begrenzt durch den gegebenen Abstand zwischen Probenmaterial und Detektor (19.2 cm) und dem Durchmesser des Detektors von 4 cm lassen sich Elektronen mit Beugungswinkeln von bis zu 6 Grad nachweisen². Für 30 keV-Elektronen bedeutet dies aufgrund der verhältnismässig geringen relativen Impulsänderung die Nachweismöglichkeit mehrerer höher indizierter Beugungsordnungen.

Die Aufnahme der Fluoreszenzbilder erfolgte mit Hilfe einer CCD-Kamera (Hamamatsu Orca-AG) mit einem hohem dynamischen Bereich von 12 Bit und nahezu beliebigen Belichtungszeiten (10 μ s-12 h). So ließen sich durch Wahl von Belichtungszeiten unterhalb einer Millisekunde Einzelaufnahmen der Elektronenimpulse aufzeichnen. Diese Möglichkeit zeigte sich für die Charakterisierung der Elektronenimpulse (siehe Abschnitt 3.3) von besonderer Bedeutung. Die Detektionseffizienz dieser Kamera besitzt im Bereich der Emissionswellenlänge des Phosphorschirmes mit ca. 70 Prozent ein Maximum.

3.1.3.1 Optisch induzierter Untergrund

Bestrahlt man das Probenmaterial, wie in Abbildung 3.1 dargestellt, rückseitig mit den optischen Anregimpulsen, so werden aufgrund der verhältnismässig hohen Spitzenintensitäten durch Mehrphotonen- oder Feldionisationsprozesse Photoelektronen aus dem Probenmaterial ausgelöst.

Abbildung 3.6a zeigt die Abhängigkeit des integrierten Untergrundsignales von der eingestrahlten Anregfluenz für die zwei in dieser Arbeit benutzten Anregungswellenlängen von 800 nm (Fundamentale) und 400 nm (zweite Harmonische). Als Probenmaterial wurde hier ein 15 nm Bi(001)-Film verwendet. Der lineare Verlauf der Kurve für die zweite Harmonische impliziert einen Einphotonen-Emissionprozess,

²Tatsächlich sind im Experimente Elektronenquelle und Detektor leicht zueinander verkippt, so das sich effektiv größere Beugungswinkel nachweisen lassen.

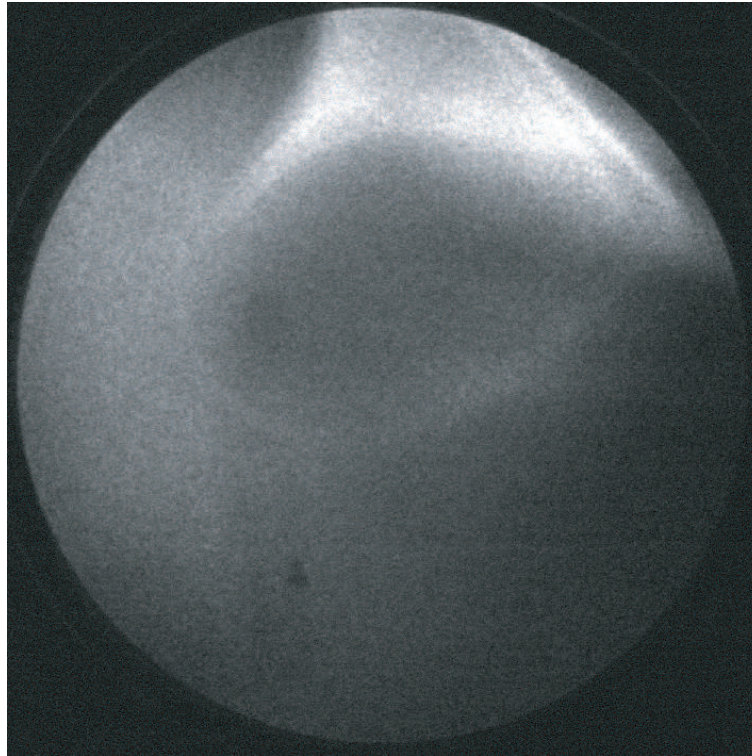


Abbildung 3.5: Grautondarstellung eines typischen, optisch induzierten Untergrundsignales. Die Anregewellenlänge betrug 800 nm bei einer eingestrahnten Fluenz von $10.3 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$. Die Belichtungszeit betrug 500 ms.

wohingegen der quadratische Verlauf der Kurve für die Fundamentale auf einen Zweiphotonenprozess schließen lässt. Diese Prozesse sind thermisch assistiert, da die photoelektrische Austrittsarbeit von Wismut mit 4.4 eV oberhalb der Photonenenergie (1.55 eV bzw. 3.1 eV) liegt.

Obwohl dieser Untergrund bei gegebener Position des Anregestrahls auf der Probe zeitlich stabil ist (und somit schlichtweg vom Beugungsbild subtrahiert werden könnte), führen geringste Strahllageveränderungen durch Verschiebung der optischen Verzögerungsstrecke zu unterschiedlichen Untergrundverteilungen. Um diese niederenergetischen Elektronen vom Detektor fernzuhalten wurde an der vorderen Kanalplatte des MCP-Detektors eine Bremsspannung von bis zu 16 Volt angelegt.

Abbildung 3.6b zeigt die Abhängigkeit des integrierten Untergrundsignales von der angelegten Bremsspannung. Elektronen mit kinetischen Energien bis zu 16 eV treffen durch den Photoemissionsprozess auf den Detektor. Durch die Bremsspannung kann das Untergrundsignal jedoch bis auf einen zu vernachlässigenden Wert reduziert werden.

Neben dem optisch induzierten Untergrund werden auch die durch Elektronenbeschuss der Probe erzeugten Sekundärelektronen (siehe Abschnitt 2.1.4) blockiert. Der Einsatz einer solchen Bremsspannung ist also auch für statische Experimente von Vorteil.

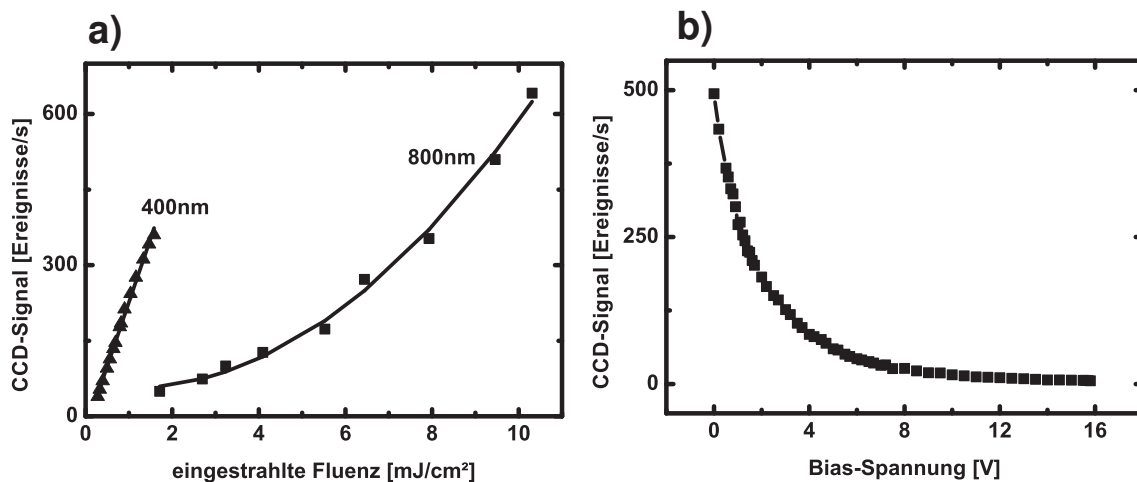


Abbildung 3.6: **a)** Abhängigkeit des optisch induzierten Signaluntergrundes von der eingestrahnten Anregefluenz. **b)** Signaluntergrund gegen die an die erste Kanalplatte angelegte Biasspannung. Der Untergrund wurde mit Hilfe von 800 nm Impulsen bei einer Fluenz von $10.3 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$ erzeugt.

3.1.4 Magnetische Fokussierung

Aufgrund der Inhomogenität des elektrischen Feldes innerhalb des Anodenlochs treten die erzeugten Elektronenimpulse zunächst divergent aus der Elektronenquelle aus. Der gemessene Divergenzwinkel ist hierbei stark von der angelegten Beschleunigungsspannung abhängig und beträgt bei einer Beschleunigungsspannung von 30 kV rund 9 mrad. Da mit einem derartig divergentem Strahl kein scharfes Beugungsbild erzeugt werden kann, muss der Strahl entsprechend fokussiert werden.

In der Elektronenoptik werden zur Fokussierung und Abbildung von Elektronenstrahlen elektrostatische und magnetostatische Linsen eingesetzt [70]. Erste Versuche der Fokussierung mit Hilfe einer sogenannten Einzel-Linse (eine Kombination dreier aufeinanderfolgender Anoden, welche auf unterschiedlichem elektrischem Potential liegen) führten zwar zur geforderten Fokussierung der Elektronenimpulse, brachten jedoch erhebliche experimentelle Schwierigkeiten mit sich. Zum einen mussten auf kürzesten Distanzen hohe Potentialdifferenzen in der Größenordnung von 80 Prozent der Beschleunigungsspannung der Elektronen an die Anoden angelegt werden. Zum anderen zeigten numerische Simulationen der Elektronentrajektorien innerhalb der Linse, dass unterschiedlichen Laufzeiten - verursacht durch Beschleunigung und Abbremsung der Elektronen - zu weiteren Verbreiterungen der Impulse in der Größenordnung einiger Pikosekunden führen [64]. Durch den Einsatz einer solchen Linse ist somit keine Zeitauflösung im Sub-pikosekundenbereich möglich.

Der Einsatz einer magnetischen Spule zur Fokussierung ist daher zwingend erforderlich. Im magnetischen Feld ist keine Änderung der kinetischen Energie der Elektronen vorhanden, wodurch die Verlängerung der Impulsdauer durch Beschleunigungseffekte verhindert wird.

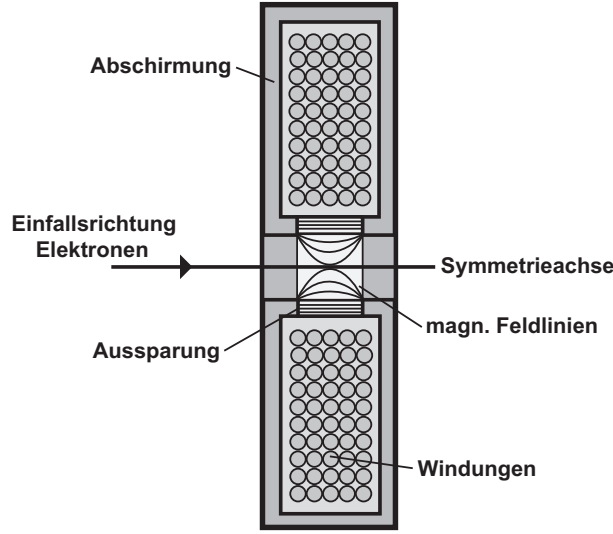


Abbildung 3.7: Aufbau der magnetischen Fokussierungslinse.

Eine solche magnetische Linse besteht aus einer gewickelten Spule. Das magnetische Feld wird dabei durch einen Spulenmantel hoher magnetischer Permeabilität auf einen kleinen Bereich im Spulenzentrum beschränkt. Abbildung 3.7 zeigt den schematischen Aufbau der verwendeten Linse.

Die Brechkraft einer solchen magnetischen Linse ist gegeben durch [69, 70]

$$\frac{1}{f} = \frac{e}{8m_e E_0} \int_{-\infty}^{+\infty} B_s(z)^2 dz. \quad (3.1)$$

E_0 [eV] bezeichnet die Energie der zu fokussierenden Elektronen, m_e die Elektronenmasse, e die Elementarladung und $B_s(z)$ die magnetische Feldstärke auf der Symmetrieachse der magnetischen Linse. Der exakte Verlauf dieser Funktion hängt neben dem Linsenstrom und der Anzahl der Windungen stark von der Geometrie der Polschuhe der Linse ab. Deutlich wird jedoch durch die quadratische Abhängigkeit, dass es zweckmässig ist, das magnetische Feld durch geeignete Wahl von ungeschirmten Bereichen auf einen kleinen Bereich zu konzentrieren. Da die Linse in einer Vakuumumgebung eingesetzt wird, ist die Abfuhr der in der Spule entwickelten Wärme von entscheidender Bedeutung. Approximiert man das magnetische Feld in Gleichung (3.1) durch

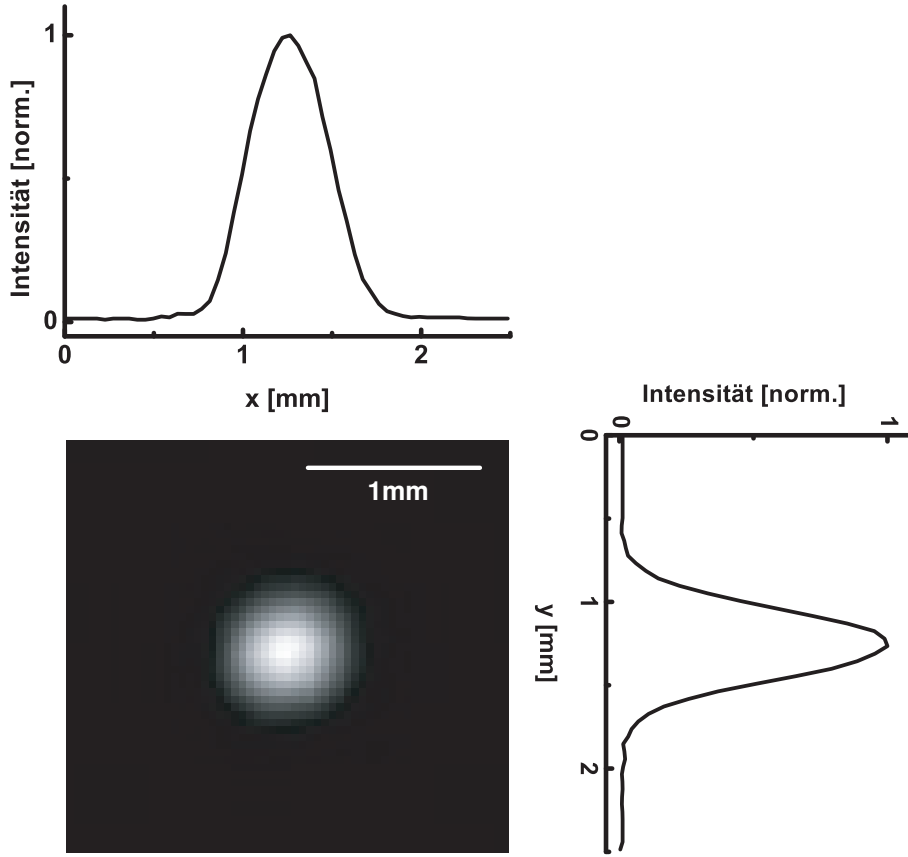


Abbildung 3.8: Profil der auf dem MCP-Detektor fokussierten Elektronenimpulse. Die volle Halbwertsbreite beträgt $475\text{ }\mu\text{m}$ in x -Richtung und $520\text{ }\mu\text{m}$ in y -Richtung.

chung 3.1 durch das einer einfachen Spule $\frac{1}{f} \propto N^2 I^2$ und betrachtet die dissipierte elektrische Leistung $P = I^2 R$, so lässt sich zeigen, dass bei gegebener Brechkraft und bei gegebenem Spulenvolumen die Wärmeentwicklung unabhängig von der Anzahl der Windungen ist.

Die in dieser Arbeit verwendete Spule besteht aus ca. 800 Windungen Kupferdraht, welche von einem Eisengehäuse (magnetische Permeabilität $\mu \approx 1000$) mit einem ungeschirmten Bereich von einem Zentimeter umgeben ist. Der optimale Fokussierungsstrom beträgt bei einer Beschleunigungsspannung von 30 kV 1.3 Ampere (Stromversorgung Typ FUG NTN 140-35, Stromstabilität $< 10^{-5}$) bei einem Spu-

lenwiderstand von 8 Ohm. Die hieraus resultierende thermische Leistung von ca. 10 Watt wurde passiv mit Hilfe einer großflächigen Verbindung zur Aussenkammer abgeführt. Während typischer Experimentedauern von bis zu 10 Stunden stieg die Temperatur innerhalb kürzester Zeit auf 40 Grad und blieb schließlich stabil.

Die verbleibende Restdivergenz der Elektronenimpulse wurde mit Hilfe einer einfachen Methode abgeschätzt. Das räumliche Profil der Impulse wurde am Ort der Probe mit Hilfe der dort vorhandenen Löcher (Durchmesser $100\ \mu\text{m}$, siehe Abschnitt 3.7) abgefahren und zu $125\ \mu\text{m}$ bestimmt. Am Ort des Elektronendetektors (Abstand 19.2 cm) betrug der Durchmesser des Elektronenstrahls rund $500\ \mu\text{m}$ (siehe Abbildung 3.8). Die Restdivergenz beträgt somit ca. 0.7 mrad.

3.2 Optischer Aufbau und Diagnostik

Der in Abbildung 3.1 gezeigte Aufbau des Experimentes beinhaltet natürlich nicht alle Details. Um die Eigenschaften der Anrege- und Abfrageimpulse geeignet manipulieren und überwachen zu können, ist eine Vielzahl optischer Komponenten und Diagnostiken notwendig. Abbildung 3.9 zeigt den detaillierten optischen Aufbau des Experimentes.

Die vom Lasersystem zur Verfügung gestellten Impulse unterliegen Schwankungen der Pointing-Stabilität. Die räumliche Lage des Laserstrahls wird mit Hilfe zweier Vier-Quadranten-Detektoren (D1 und D2 in Abbildung 3.9) ständig überprüft und durch einen PID-Regelkreis (**P**roportional-**I**ntegral-**D**ifferential) und hiermit verknüpften piezogesteuerten Spiegelaktuatoren (A1 und A2) stabilisiert und korrigiert. Durch den Einsatz dieses Systemes (Typ MRC Dynamic-I, Bandbreite 50Hz) wurden sowohl die Kurz- wie auch die Langzeitstabilität des Experimentes erheblich verbessert (Abschnitt 3.4). Zudem ist nach Umbau- und Wartungsarbeiten am Lasersystem bei Beginn des Experimentes keine langwierige Korrektur der Strahlage

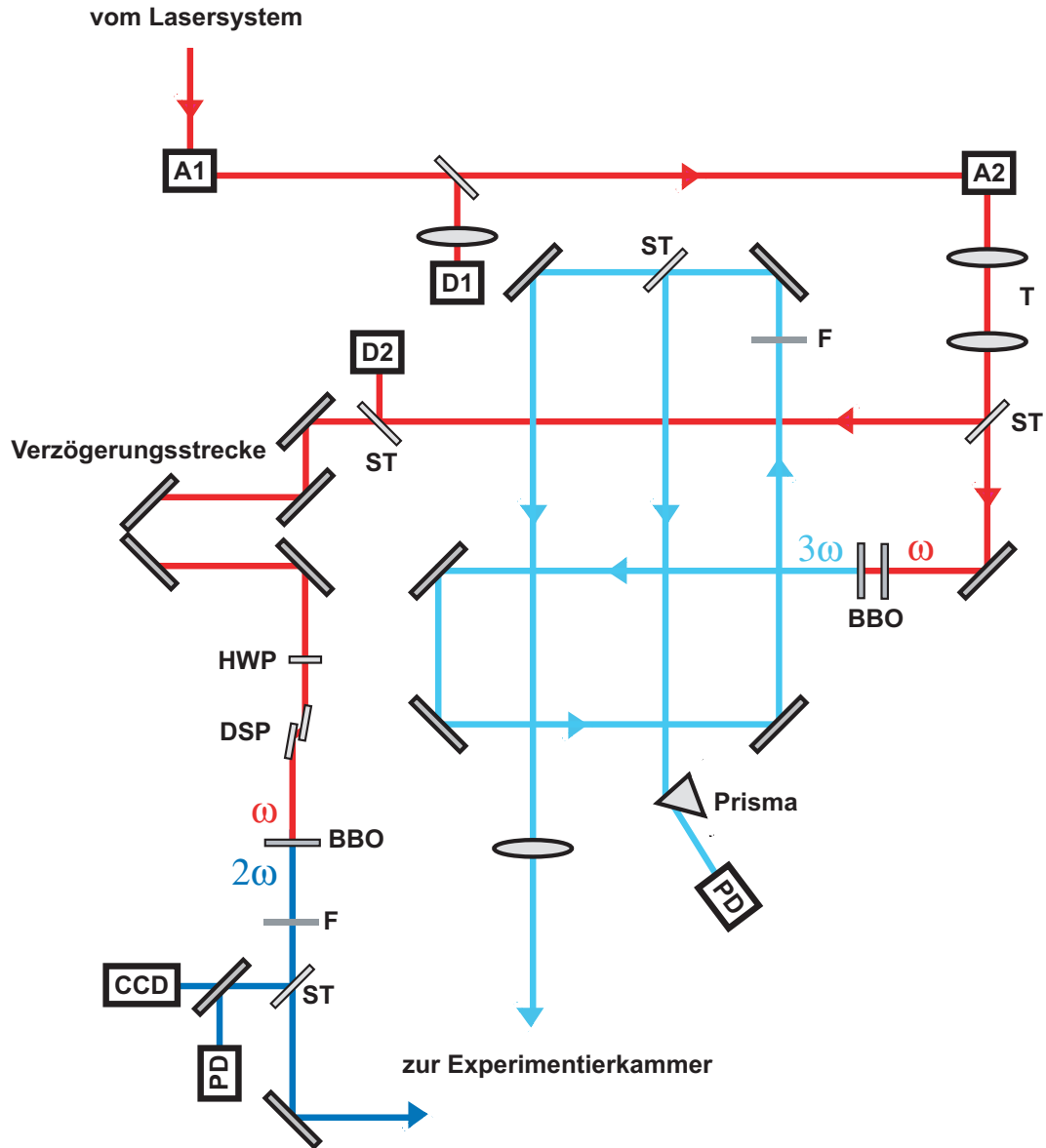


Abbildung 3.9: Detaillierter optischer Aufbau mit Diagnostik. **A**: Aktuator, **D**: Strahlpositionsdetektor, **HWP**: Halbwellenplatte, **DSP**: Dünnschichtpolarisator, **F**: Filter, **PD**: Photodiode, **T**: Teleskop.

mehr notwendig. Die vom System zur Verfügung gestellten Impulse besitzen ein nahezu Gauss'sches räumliches Profil mit einer vollen Halbwertsbreite von rund 7 mm. Diese Impulse durchlaufen zunächst ein Teleskop (T), um an den Durchmesser der verwendeten nichtlinearen, optischen Kristalle (BBO, 5 mm) angepasst zu werden.

Die Impulse im Abfragearm, welche später die Elektronenimpulse erzeugen, werden mit Hilfe zweier solcher Kristalle frequenzverdreifacht. Der Erzeugungsprozess der dritten Harmonischen wird hierbei in Sättigung betrieben, um die hohe Fortpflanzung der Intensitätsschwankungen der Fundamentalen zu minimieren³. Nach Durchgang durch die Kristalle sind neben der dritten Harmonischen auch Anteile der Fundamentalen und der zweiten Harmonischen im Strahl enthalten. Die Filterung dieser Strahlung erfolgt durch die Reflektion an fünf für die dritte Harmonische hochreflektierenden Spiegeln. Im Reststrahl zeigten sich zwar immer noch Spuren der zweiten Harmonischen, es konnte jedoch gezeigt werden, dass dieser Anteil nicht zur Emission von Elektronen führt.

Ein Teil dieses Strahles wird mit Hilfe eines Strahlteilers (ST) ausgekoppelt und fällt durch ein Quarzprisma auf eine Photodiode (PD), welche an ein ADC (**A**nalog-to-**D**igital-**C**onverter, Typ LeCroy 2249A, 10 Bit dynamischer Bereich) gekoppelt ist. Die Intensität dieses Strahles kann so auf Impuls-zu-Impuls Basis überwacht werden (siehe Abschnitt 3.4). Der Hauptstrahl wird anschließend mit Hilfe einer Quarzlinse ($f=500$ mm) auf die Photokathode fokussiert. Die Intensität der dritten Harmonischen kann hierbei mit Hilfe metallbeschichteter Quarzsubstrate, welche als optische Filter (F) dienen, stufenweise reguliert werden. Typische Impulsenergien liegen in der Größenordnung einiger zehn bis hundert Nanojoule.

Der zur Anregung verwendete Strahlteil durchläuft zunächst die optische Verzögerungsstrecke. Die Justage der Strahlintensität erfolgte durch eine Kombination aus stufenlos verstellbarer Halbwellenplatte (HWP) und zweier Dünnschichtpolarisatoren (DSP). Die hierbei einstellbaren Intensitäten decken den vollen Bereich bis zu typischen Zerstörschwellen des verwendeten Probenmaterials ab. Die Impulse

³Die Intensität der dritten Harmonischen $I_{3\omega}$ skaliert mit der dritten Potenz der Intensität der Fundamentalen $I_{3\omega} \propto I_{\omega}^3$. Dementsprechend ist für die dritte Harmonische eine dreifach höhere relative Schwankung als für die Fundamentale zu erwarten.

wurden optional mit Hilfe eines weiteren nichtlinearen Kristalls frequenzverdoppelt. Der residuelle Anteil der Fundamentalen wird hierbei mit optischen Filtern herausgefiltert. Zur Diagnostik der Anregeimpulse diente zum einen eine CCD-Kamera zur Erfassung des räumlichen Strahlprofils und zum anderen eine weitere, mit dem ADC verbundene Photodiode. Die Impulse wurden unfokussiert (Strahlquerschnitt rund $700\text{ }\mu\text{m}$ volle Halbwertsbreite) auf das Probenmaterial geleitet, um eine möglichst homogene Anregung des Materials zu gewährleisten.

Die im Experiment vorhandene Diagnostik ermöglicht es, die Stabilität der Laserimpulse und der daraus erzeugten Harmonischen und Elektronenimpulse vollständig zu charakterisieren. Dies ist insbesondere im Hinblick auf die Kurz- und Langzeitstabilität des Experimentes absolut notwendig. Aufgrund der geringen Anzahl an Elektronen pro Impuls muss eine möglichst hohe Stabilität des gesamten Systems auf der Zeitskala von einigen Stunden gegeben sein.

3.3 Bestimmung der Anzahl der Elektronen pro Impuls

Wie in Abschnitt 2.3 gezeigt wurde, hängt die erreichbare Zeitauflösung in den Anrege-Abfrage-Experimenten kritisch von der Anzahl der Elektronen pro Impuls ab. Eine verhältnismässig simple Methode zur Bestimmung dieser Größe wurde von Feenstra [23] vorgeschlagen. Der MCP-Detektor wird durch Anlegen einer hohen Kanalplattenspannung von 1.5 kV zu so hoher Verstärkung befähigt, dass einzelne Elektronen nachgewiesen werden können. Die eingestrahlte Intensität der dritten Harmonischen wird dabei so weit verringert, dass tatsächlich nur noch Einzelereignisse zu beobachten sind. Abbildung 3.10 zeigt typische CCD-Bilder unter solchen Bedingungen.

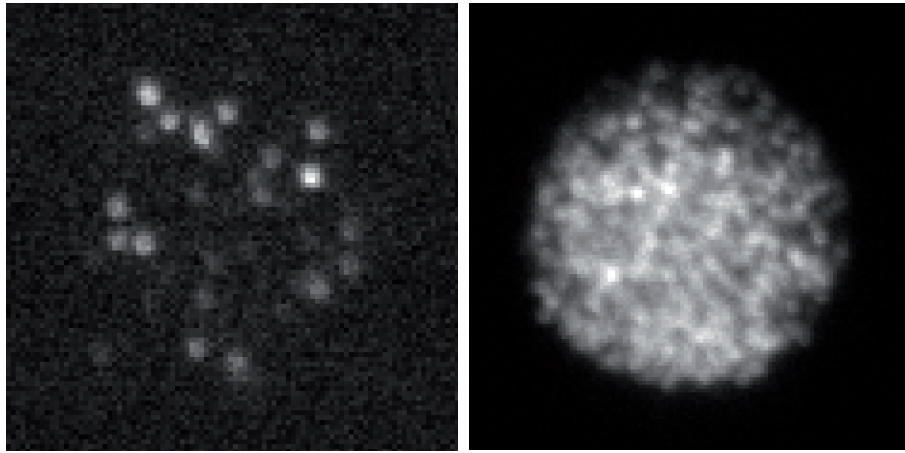


Abbildung 3.10: CCD-Bilder einzelner Elektronen bei hoher MCP-Verstärkung. Beide Bilder wurden mit $990 \mu\text{s}$ Belichtungszeit (Einzelschuss) aufgenommen. Im linken Bild betrug die Impulsenergie der dritten Harmonischen 26 nJ , im rechten Bild 340 nJ .

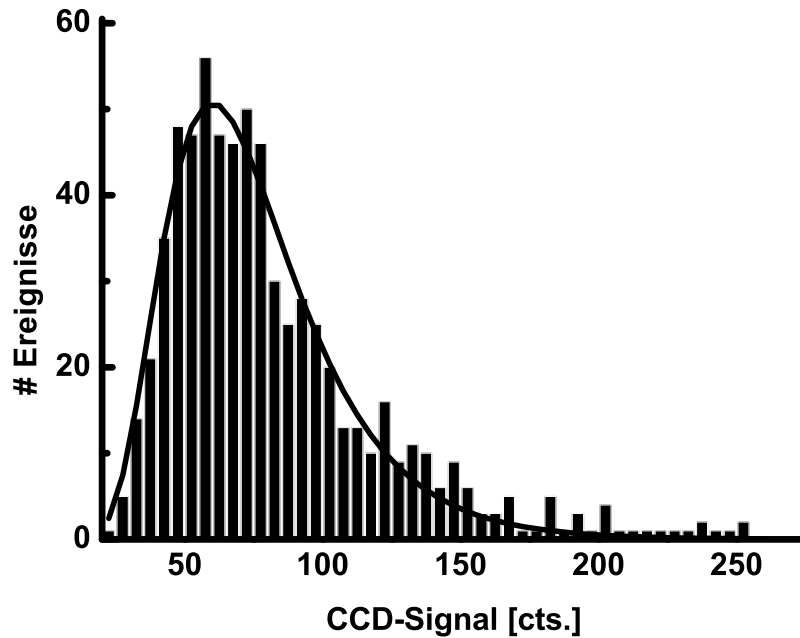


Abbildung 3.11: Histogramm des pro Elektron erzeugten CCD-Signals.

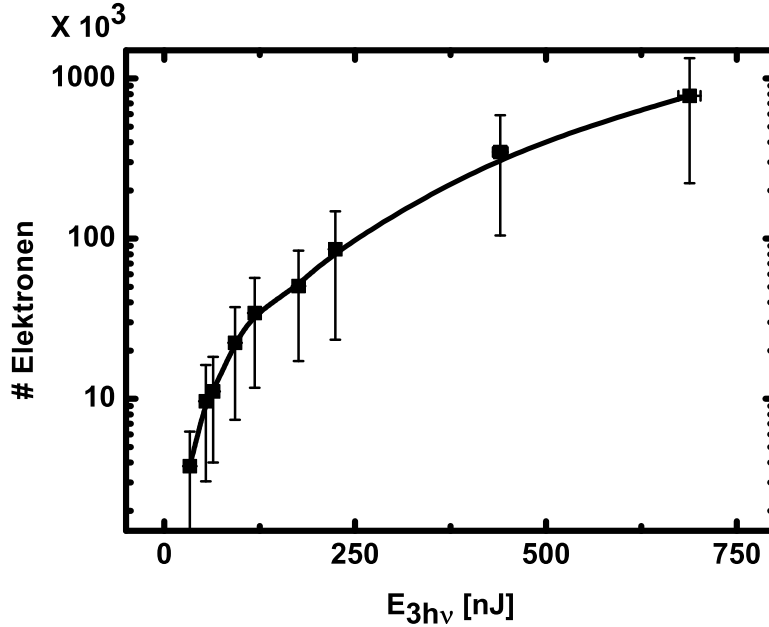


Abbildung 3.12: Anzahl der Elektronen pro Impuls in Abhängigkeit von der eingestrahlten Impulsenergie der dritten Harmonischen. Die Fehlerbalken ergeben sich aus der Breite der Verteilungsfunktion.

Betrachtet man nun die Einzelereignisse, so lässt sich ein Histogramm erstellen, welches jedem eintreffenden Elektron ein CCD-Signal zuordnen lässt (Abbildung 3.11).

Im Fall der hohen Verstärkung liefert so im Mittel jedes Elektron ein CCD-Signal von $D = (76.0 \pm 31.5)$ Ereignissen (**counts**). Mit Hilfe dieser Größe lässt sich nun - unter der Annahme, dass die Kanalplatten und der Phosphorschirm keiner Sättigung unterliegen - jedem CCD-Signal eine entsprechende Anzahl von Elektronen zuordnen. Die Intensität der dritten Harmonischen wird nun so weit erhöht, dass auch bei geringer Verstärkung (Arbeitspunkt 1.3 kV) ein ausreichendes Kamerasignal vorhanden ist. Durch die zuvor vorgenommene Kalibrierung lässt sich nun das Signal mit hoher und niedriger Verstärkung direkt vergleichen. Im Fall der gerin-

gen Verstärkung liefert jedes Elektron ein Signal von $D = (1.7 \pm 1.0)$ counts. Zur endgültigen Bestimmung der Anzahl der Elektronen pro Impuls muss die Detektionseffizienz des Detektors (36%) berücksichtigt werden. Abbildung 3.12 zeigt die Anzahl der Elektronen pro Impuls in Abhängigkeit von der eingestrahnten Impulsenergie der dritten Harmonischen.

Unterhalb einer Impulsenergie von rund 50 nJ besteht jedes Elektronenpaket nur noch aus einigen tausend Elektronen. Somit ist eine experimentelle Zeitauflösung von unter einer Pikosekunde möglich. Der in dieser Arbeit gewählte Arbeitspunkt liegt bei ca 2500 Elektronen/Impuls. Diese Impulse haben gemäß der Betrachtung in Abschnitt 2.3 eine Dauer von $\tau_e \approx 650$ fs. Mit Hilfe dieser Impulse können zeitaufgelöste Experimente mit hinreichender Genauigkeit in einer Messzeit von ca. einer Stunde (siehe Abschnitt 3.4) durchgeführt werden.

3.4 Lang- und Kurzzeitstabilität der Quelle

Um die Notwendigkeit der Quellstabilität kurz aufzuzeigen, sind einige einfache Überlegungen von Nöten. Wie in Abschnitt 2.3 dargestellt wurde, muss die Anzahl der Elektronen pro Impuls bei einigen wenigen tausend gehalten werden um die notwendige sub-pikosekunden Zeitauflösung zu erreichen. Bei den hier durchgeführten Experimenten betragen die typischen Beugungseffizienzen $B \approx 10^{-3}..10^{-2}$, d.h. es werden pro Impuls nur ca 1-10 Elektronen gebeugt. Berücksichtigt man nun die Detektionseffizienz von $P \approx 0.3$ und die Tatsache, dass die Einzelelektronen-Antwort des Detektors eine relative Breite von $\frac{\Delta D}{D} \approx 0.6$ besitzt (siehe Abschnitt 3.3), so wird schnell deutlich, dass an die Stabilität der Quelle hohe Anforderungen zu stellen sind.

Um Intensitätsänderungen in der Größenordnung von einem Prozent nachweisen zu können, sind bei einer perfekt stabilen Quelle mit $N=2000$ Elektronen pro Impuls - je nach betrachteter Beugungsordnung - bereits

$$\frac{\sqrt{(\Delta D/D)^2 + (\sqrt{\frac{1-B}{NB}})^2 + (\sqrt{\frac{1-P}{NP}})^2}}{\sqrt{M}} < 0.01 \Rightarrow M \approx 4000..8500 \quad (3.2)$$

Impulse notwendig⁴. Schwankt die Intensität der Elektronenimpulse der Quelle um 100 Prozent⁵, so sind bereits bis zu 18000 Impulse notwendig. Man beachte zudem, dass in dieser einfachen Abschätzung zufällig auftretende Störungen des Meßprozesses und andere Einflussgrößen wie beispielsweise das Untergrundrauschen und die Detektionseffizienz der verwendeten CCD-Kamera nicht berücksichtigt sind.

Zur Messung der Intensität der Elektronenimpulse wurde in der Vakuumkammer hinter der Elektronenquelle ein Channeltron-Detektor (Typ Magnum 5900, Burle Inc.) eingesetzt. Die erzeugten Signale wurden mit Hilfe einer integrierenden, zehnfachen Ladungsverstärkung an das ADC angepasst und anschließend auf Impuls-zu-Impuls Basis mit der Intensität der Fundamentalen und der dritten Harmonischen verglichen. Abbildung 3.13 zeigt einen solchen direkten Vergleich für 1000 aufeinanderfolgende Impulse (1 Sekunde).

Die vom Lasersystem zur Verfügung gestellten Impulse besitzen Intensitätsschwankungen von rund 6 Promille rms (mittlere quadratische Abweichung, **root mean square**). Die entsprechend frequenzvervielfachten Impulse zeigen eine geringfügig höhere Schwankung (2.2 Prozent rms) als durch das Potenzgesetz des Erzeugungsprozesses zu erwarten wäre. Der Elektronenstrom schwankt unwesentlich höher mit

⁴Die Gleichung folgt aus der Annahme einer binomialverteilten Anzahl gebeugter und detektierter Elektronen, die entsprechenden Varianzen addieren sich in erster Näherung quadratisch [24].

Die Standardabweichung des Mittelwertes ergibt sich durch die Anzahl der Stichproben M .

⁵Ein solcher Wert ist durchaus nicht untypisch. Vor der Optimierung der in dieser Arbeit dargestellten Elektronenquelle waren Impuls-zu-Impuls Schwankungen dieser Größenordnung beobachtet worden.

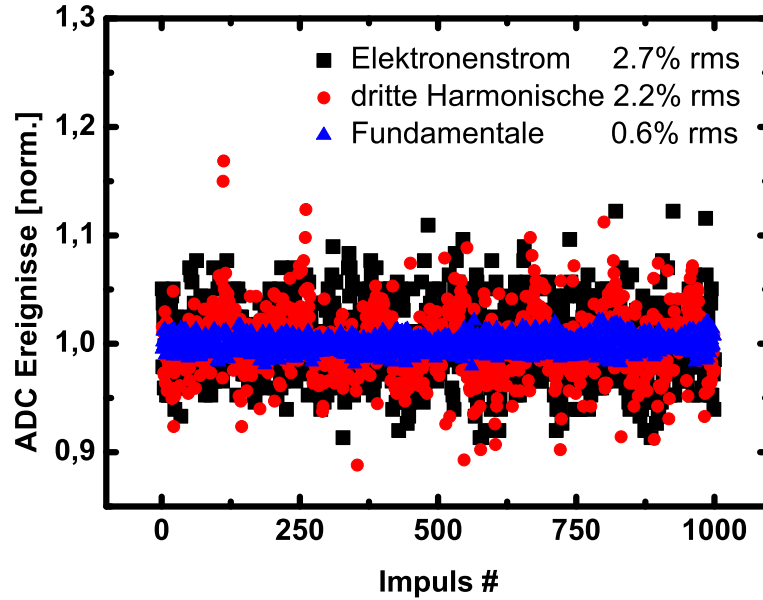


Abbildung 3.13: Impuls-zu-Impuls Stabilität der Fundamentalen, dritten Harmonischen und des mit dem Channeltron registrierten Elektronenstroms.

2.7 Prozent rms. Mit Hilfe dieser erreichten Stabilität ist es möglich, die zu erwartenden Änderungen der Beugungsintensität im Prozentbereich nachzuweisen. Man beachte jedoch, dass diese Genauigkeit nur mit dem ortsintegrierendem Channeltron-Detektor erreicht werden konnte. Unter Verwendung des ortsauflösenden MCP-Detektors betrugen die Puls-zu-Puls-Schwankungen der Elektronenimpulsintensität rund 6%. Hierfür sind vermutlich die bereits erwähnte Ungenauigkeit der Einzel-elektronenantwort des MCP und zusätzliche Fehler durch die CCD-Kamera verantwortlich.

Da im Experiment zahlreiche Momentaufnahmen des Systems zu verschiedenen Verzögerungszeiten aufgezeichnet werden, beträgt die Dauer der Experimente 1-2 Stunden. Die Stabilität der Quelle auf dieser Zeitskala wurde hauptsächlich durch den

Einsatz des voran beschriebenen Strahlpositionierungssystems erreicht. Abbildung 3.14 vergleicht die Intensitätsschwankungen der Elektronenimpulse auf der Zeitskala von einer Stunde mit und ohne aktiver Positionskontrolle.

Während die Schwankungen um den zeitlichen Mittelwert in beiden Fällen nahezu gleich sind, zeigt sich ohne Stabilisierung, dass die Intensität auf der Zeitskala von einer Stunde um etwa 4 Prozent abnimmt. Dieser Abfall des Elektronenstroms ist durch geringe Abweichungen der räumlichen Position des Lasers von seiner Sollposition zu erklären und wurde durch den Einsatz des Positionierungssystems erfolgreich kompensiert. Die hier vorgestellte Quelle zeigt sich somit sowohl auf kurzen wie auch

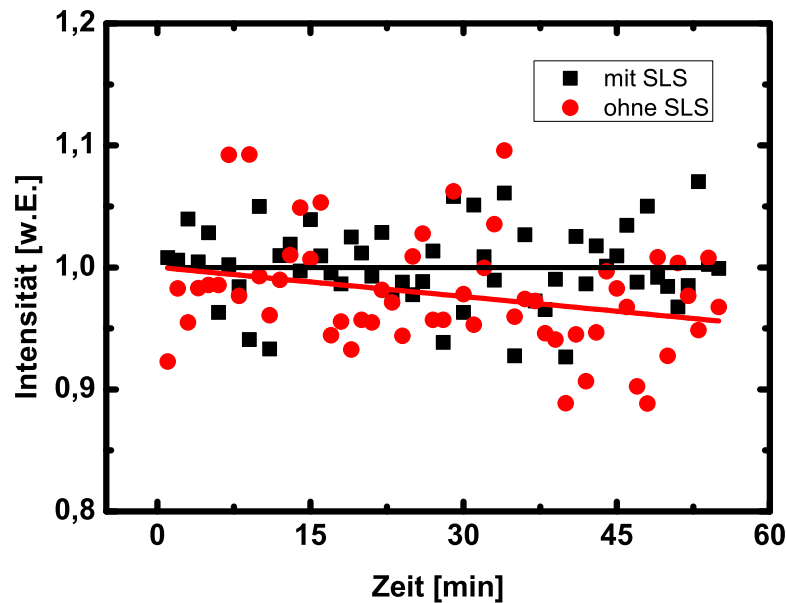


Abbildung 3.14: Vergleich der Langzeitstabilität der Elektronenquelle mit und ohne aktiver Strahlagestabilisierung (SLS). Das direkte Elektronensignal wurde mit Hilfe des MCP-Detektors und CCD-Integrationszeiten von 50 ms vermessen. Die Impulsenergie der dritten Harmonischen betrug 40 nJ.

auf langen Zeitskalen hinreichend stabil, um Experimente durchführen zu können, in denen Intensitätsänderungen im Beugungssignal von einigen wenigen Prozent zu erwarten sind.

Die eigentliche Messung erfolgt mit Hilfe der „rapid-scanning“-Methode [25]. Bei dieser Methode verzichtet man auf eine sequentielle Aufnahme oft gemittelter Datenpunkte. Vielmehr werden sämtliche Datenpunkte eines Satzes möglichst schnell hintereinander aufgenommen, die gesamte Messreihe wird erneut gestartet und mit der vorangegangenen gemittelt. Durch diese Methode werden niederfrequente und zufällige Störungen des Meßprozesses weitestgehend eliminiert. Hierbei wurden zwischen den einzelnen Aufnahmen und nach Durchlaufen der Messreihe zufällige Wartezeiten eingebaut, um Störungen auf Schwebefrequenzen zu vermeiden. Typische CCD-Integrationszeiten betrugen 500 ms/Beugungsbild bei 30 Verzögerungszeitpunkten und 10fachem Durchlauf der Verzögerungsstrecke. Ein solches Experiment dauert 2.5 Stunden. Die tatsächlich im Experiment erreichte Stabilität beträgt rund 1 Prozent rms (siehe Abschnitt 4).

3.5 Bestimmung des zeitlichen und räumlichen Überlapps

Eine besondere experimentelle Herausforderungen ist die zeitliche und räumliche Überlagerung der optischen Anregeimpulse und der Elektronenimpulse. Während die Vermessung der optischen und elektronischen Laufstrecken (man beachte die Elektronengeschwindigkeit von $v_e \approx \frac{c}{3}$) den zeitlichen Abstand beider Impulse nur bis auf ca. 20 ps genau einschränken können, benötigen die hier dargestellten zeitaufgelösten Experimente eine Überlagerung mit einer Genauigkeit von einigen hundert Femtosekunden.

Der räumlichen Überlapps kann verhältnismässig einfach bestimmt werden. Der Elektronenstrahl wird mit Hilfe des beweglichen Probenhalters „abgesucht“ bis er sich auf eines der vielen vorhandenen Löcher (siehe Abbildung 3.19) mit einer Genauigkeit von rund $50\text{ }\mu\text{m}$ lokalisieren lässt. Eine außerhalb der Kammer angebrachte CCD-Kamera verfolgt die Position des Probenhalters und bildet das entsprechende Loch auf einen Bildschirm ab. Nun wird der optische Anregestrahl (Durchmesser $700\text{ }\mu\text{m}$ FWHM) mit Hilfe eines fein justierbaren Spiegels auf dieses Loch geleitet. Die Genauigkeit dieser Methode liegt im Bereich von $100\text{ }\mu\text{m}$. Die eigentliche Feinjustage erfolgt dann im eigentlichen Experiment, indem die durch den Einfluss der Anregestrahlung auftretenden Effekte maximiert werden.

Die Bestimmung des zeitlichen Überlapps gestaltet sich weitaus umständlicher. Eine effektive und schnelle Methode zur Bestimmung des Zeitnullpunktes sowie zur Abschätzung einer oberen Grenze der Elektronenimpulsdauer findet sich in [28, 29].

Die Elektronenimpulse werden zunächst mit Hilfe eines metallischen Hindernisses am Probenhalter (siehe Abbildung 3.19) teilweise blockiert und das resultierende Schattenbild wird auf dem MCP-Detektor betrachtet. Nun wird der Anregestrahl fokussiert oder unfokussiert auf dieses metallische Hindernis geleitet, um dort durch Mehrphotonenionisation Photoelektronen auszulösen. Die so erzeugte Elektronenwolke kann so hoch geladen sein, dass sie bei hinreichender zeitlicher und räumlicher Überlagerung die Elektronenimpulse teilweise ablenkt und somit das Schattenbild verschmiert. Abbildung 3.15 zeigt solche Schattenbilder, die entweder durch ein Loch ($\emptyset\text{ }400\text{ }\mu\text{m}$) oder ein Gitternetz (200 Linien/Zoll) erzeugt wurden.

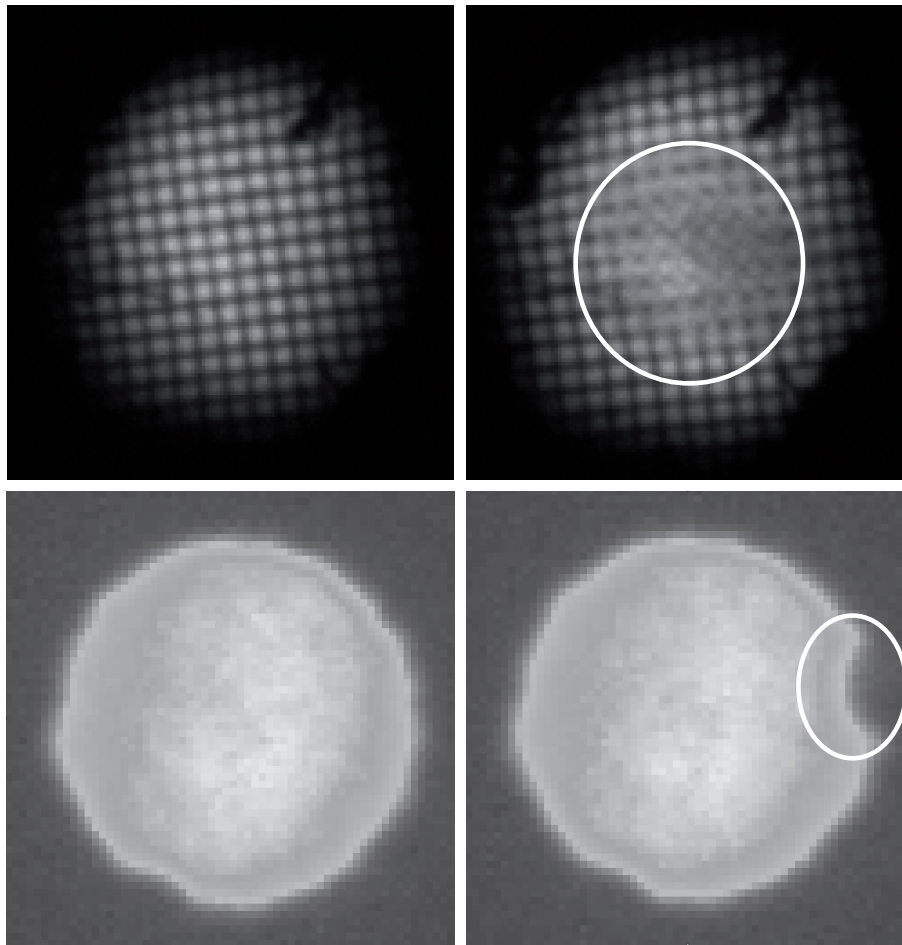


Abbildung 3.15: Schattenbilder der Elektronenimpulse vor (links) und nach Störung durch die Anregeimpulse (rechts).

Um nun ein Maß für die Stärke der Ablenkung zu bekommen, kann entweder eine mittlere quadratische Abweichung (**r**oot **m**ean **s**quare) des Schattenbildes von dem ungestörten Bild pixelweise berechnet werden, oder man betrachtet die Intensitätsänderung des Schattenbildes in einem bestimmten Bereich. Beide Möglichkeiten liefern vergleichbare Resultate. Verändert man nun die zeitliche Verzögerung zwischen den optischen Anregeimpulsen und den abfragenden Elektronenimpulsen, so ergibt sich eine Art Kreuzkorrelationsfunktion zwischen den beiden Impulsen. Abbildung 3.16 zeigt den typischen Verlauf einer solchen Funktion.

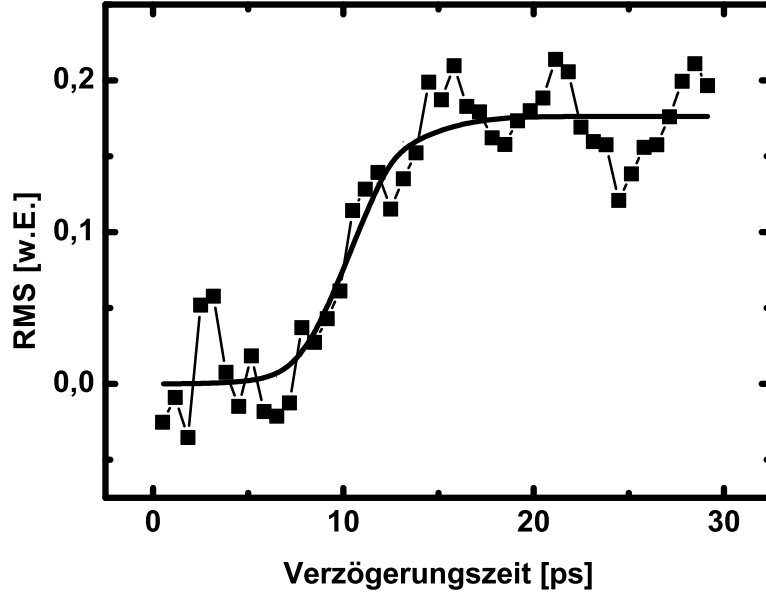


Abbildung 3.16: Typische Korrelationskurve zwischen Elektronen- und Anregeimpuls. Die Anpassung der Fehlerfunktion liefert eine Anstiegsdauer von (2.4 ± 0.5) ps. Die Impulsenergie der dritten Harmonischen betrug 112 nJ. Die Photoelektronen wurden mit Hilfe der Fundamentalen bei einer eingestrahlte Fluenz von rund $97 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$ erzeugt.

Nimmt man an, dass die Änderung des Schattenbildes proportional zur momentanen Ladungsdichte $E(t)$ des Elektronenimpulses und proportional zur Dichte der Raumladungswolke $\varrho(t)$ ist, so lässt sich der zeitliche Verlauf der Störung als Korrelationssignal gemäß

$$\text{Korr}(\tau) \propto \int_{-\infty}^{\infty} \varrho(t - \tau) E(t) dt \quad (3.3)$$

deuten. Nimmt man zur weiteren Vereinfachung an, dass die Raumladungswolke quasi-instantan erzeugt wird und lange im Bereich des Hindernisses verweilt, so lässt sich deren zeitliche Entwicklung durch eine einfache Stufenfunktion $\varrho(t) \propto \Theta(t - t_0)$ beschreiben. t_0 bezeichnet den Zeitnullpunkt, der durch das zeitliche Maximum des Elektronenimpulses definiert ist. Das resultierende Korrelationssignal folgt dann

unter Annahme eines Gauss'schen zeitlichen Profils der Elektronenimpulse $E(t) \propto \exp(-\frac{4\ln(2)t^2}{t_h^2})$ dem Verlauf einer Fehlerfunktion:

$$Korr(\tau) \propto \int_{-\infty}^{\infty} \Theta((t - t_0) - \tau) E(t) dt \propto 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{2\sqrt{\ln(2)}(\tau + t_0)}{t_h}\right). \quad (3.4)$$

t_h bezeichnet hierbei die volle zeitliche Halbwertsbreite (**full width at half maximum**) des Elektronenimpulses. Die Anstiegsflanke des Korrelationssignales kann somit als eine obere Grenze für die Elektronenimpulsdauer interpretiert werden.

Abbildung 3.17 zeigt die Anstiegsdauer gemessener Korrelationskurven gegen die Impulsenergie der dritten Harmonischen (und somit der Anzahl der Elektronen pro Impuls). Deutlich zu erkennen ist, dass die Anstiegsflanke zunächst eine Dauer von ca. 2.2 ps zeigt und dann mit höherer Impulsenergie ansteigt. Das sich diese An-

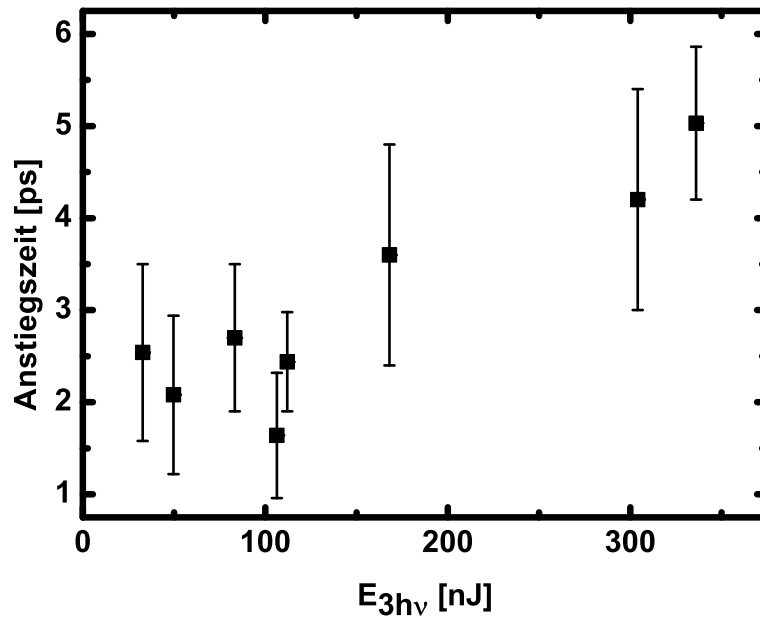


Abbildung 3.17: Abhängigkeit der Anstiegszeit des Korrelationssignales von der Impulsenergie der dritten Harmonischen.

stiegsdauer zunächst mit zunehmender Impulsenergie nicht ändert, impliziert das die zeitliche Entwicklung dieses Prozesses nicht nur durch die Elektronenimpulsdauer begrenzt ist. Die Anstiegszeit sollte also als eine Obergrenze für die Elektronenimpulsdauer interpretiert werden.

Die Definition des Zeitnullpunktes unterliegt einer gewissen Willkürlichkeit. Eine Definition entspricht dem Zeitpunkt, in dem sich die zeitlichen Maxima der Anregungs- und Abfrageimpulse überlagert. Die andere Möglichkeit ist die Definition über einen durch den Anregimpuls induzierten Prozess. Lassen sich Änderungen an einer Messgröße zu einem gewissen Zeitpunkt feststellen, so wird dieser Zeitpunkt als Nullpunkt definiert. Bei der hier verwendeten Methode zeigt sich, dass die Änderung des Schattenbildes - im Rahmen einer Genauigkeit von rund 250 fs - zum selben Zeitpunkt wie die Änderungen der Beugungsintensität in den eigentlichen Messungen eintritt. Dieser Zeitpunkt wird hier als Nullpunkt definiert.

Eine durch die Verwendung dieser Methode aufkommende Frage ist, ob nicht auch in einem zeitaufgelösten Experiment durch die Anregimpulse an der Probenoberfläche eine Elektronenwolke erzeugt werden kann, welche das Elektronenbeugungsbild verfälscht. Die hier durchgeführten Messungen zeigten jedoch, dass unterhalb einer eingestrahlten Fluenz von rund $30 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$ kein nachweisbarer Einfluss auf das Schattenbild zu erkennen war. Zwar ließen sich durch den Einfluss der Anregestrahlung ausgelöste Photoelektronen nachweisen (siehe Abschnitt 3.1.3.1), jedoch ist deren Anzahl so gering, dass kein störender Einfluss auf das Elektronenbeugungsbild zu erwarten ist. Des weiteren ist zu bemerken, dass in den hier dargestellten Kreuzkorrelationsmessungen durch die Änderung der Anregefluenz keine signifikante Änderung der Anstiegsdauer oder des Zeitnullpunktes festgestellt werden konnte.

3.6 „Velocity mismatch“ und zeitliche Auflösung

Neben der Impulsdauer des Anrege- und des Abfrageimpulses ist ein weiterer Effekt für eine Verminderung der Zeitauflösung verantwortlich. Durch den schrägen Einfall der Anregeimpulse auf das Probenmaterial (Einfallswinkel $\Theta = 45^\circ$) wird die Probe entlang der Einfallsebene zu unterschiedlichen Zeitpunkten angeregt. Für eine abgefragte Probenbreite von $d=200 \text{ } \mu\text{m}$ führt dies zu einer zusätzlichen Verschmierung der Zeitauflösung von $\tau_{vm} = \frac{d}{c} \sin(\Theta) \approx 470 \text{ fs}$, wobei c die Lichtgeschwindigkeit ist⁶. Die Zeitauflösung des Experimentes kann somit mit $\tau_{exp} \approx \sqrt{\tau_e^2 + \tau_{vm}^2} \approx 800 \text{ fs}$ abgeschätzt werden (die Dauer des Anregeimpulses ist hierbei vollkommen zu vernachlässigen).

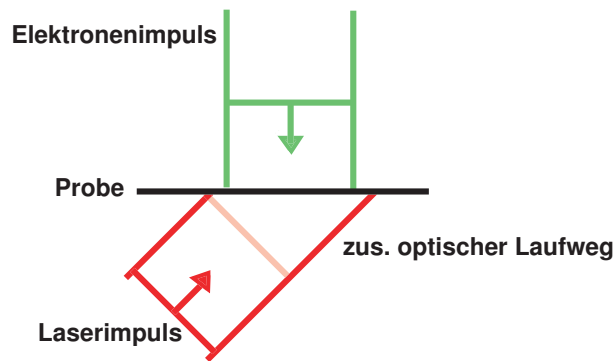


Abbildung 3.18: Zum velocity mismatch.

Eine einfache Lösung dieses Problems besteht darin, die Anregeimpulse möglichst senkrecht auf das Probenmaterial einfallen zu lassen. In den in dieser Arbeit dargestellten Experimenten war dies jedoch aufgrund geometrischer Beschränkungen in der Experimentierkammer nicht ohne erheblichen Aufwand möglich. Der darge-

⁶Die Bezeichnung „velocity mismatch“ ist an dieser Stelle ein wenig irreführend, da nur die Lichtgeschwindigkeit eingeht. Der Begriff wurde erstmalig von Williamson [27] für die Verminderung der Zeitauflösung in Gasexperimenten mit ausgedehntem Volumen verwendet, bei denen die Verschmierung mit dem Verhältnis der Geschwindigkeiten von Elektronen und Photonen skaliert.

stellte Effekt führt besonders bei schräg einfallenden Elektronenimpulsen, wie in der RHEED-Geometrie [26] oder der Beugung an Gasen [27] zu erheblichen Verschlechterungen der Zeitauflösung. Da die zeitliche Verschmierung auf dem Unterschied zwischen der Elektronen- und Lichtgeschwindigkeit beruht wird dieser Effekt oft als „velocity mismatch“ Problem bezeichnet.

3.7 Probenpräparation

Aufgrund der geringen mittleren freien Weglänge der Elektronen können nur Proben mit Schichtdicken im Bereich einiger zehn Nanometer verwendet werden. Diese Tatsache bedeutet generell eine Beschränkung der Anwendbarkeit der Methodik. Zwei Typen von Dünnschichtproben wurden in dieser Arbeit verwendet: Epitaktisch gewachsene Wismut-Filme und polykristalline Metallfilme.

Die Herstellung epitaktischer Wismut-Filme wird ausführlich in [71] beschrieben. Wismut wird mit Hilfe eines Elektronenstrahlverdampfers auf einen - zuvor präparierten - atomar flachen Salzkristall aufgedampft und wächst dort epitaktisch in der $(001)_{hex}$ -Richtung⁷. Der Salzkristall wird anschließend in destilliertes Wasser getaucht und der abgelöste Film mit Hilfe eines feinen Nickeldrahtgitters (500 Linien pro Zoll, 60 Prozent offene Fläche) aufgefischt. Diese Methode ist für Schichtdicken ab 10 nm anwendbar und im wesentlichen durch die Zerbrechlichkeit der Filme begrenzt. So ist es zwar generell möglich, weitaus dünnere, geschlossene Filme mit Schichtdicken im Monolagenbereich präparieren, diese lassen sich jedoch nicht mehr vom Salzsubstrat ablösen, ohne zu zerbrechen.

⁷In dieser Arbeit wird für die Interpretation der Wismut-Beugungsbilder die hexagonale Notation verwendet. Durch die gegebene Geometrie des Experimentes lassen sich in dieser Schreibweise die Beugungsbilder einfacher interpretieren. Die $(001)_{hex}$ -Richtung entspricht in der rhomboedrischen Schreibweise der $(111)_{rho}$ -Richtung.

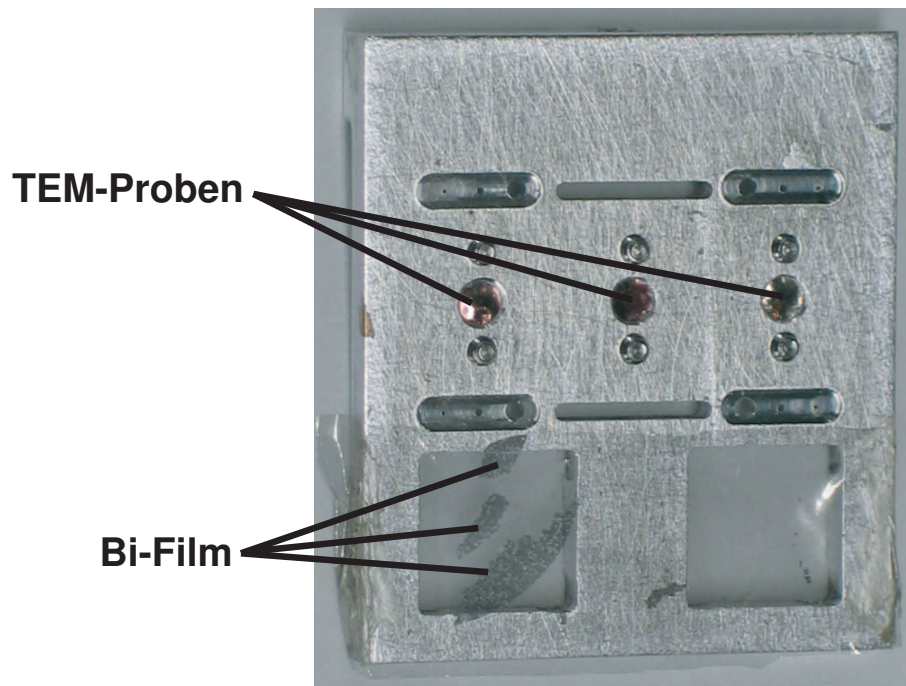


Abbildung 3.19: Fotografie des verwendeten Probenhalters. Neben dem verwendeten Probenmaterial sind verschiedene Aussparungen und Löcher zur Lokalisierung des Elektronenstrahls zu erkennen (Abschnitt 3.5).

Der kristalline Charakter dieser Filme wird in den beobachteten Beugungsbildern deutlich (siehe Abschnitt 4.3.1). Mit Hilfe der angegebenen Methode lassen sich geschlossene Filme mit lateralen Dimensionen im Zentimeterbereich erstellen, welche bereits erfolgreich für destruktive Messungen eingesetzt wurden [68]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden mehrere solcher Filme mit unterschiedlichen Schichtdicken im Bereich von 15 bis 25 nm verwendet. Zum Teil zerbrachen diese Filme in geschlossene Teilstücke mit Dimensionen im Millimeterbereich. Für die hier vorgestellten, nicht-destruktiven Messungen sind Proben solcher Größe jedoch vollkommen ausreichend.

Die polykristallinen Metallproben (Ag, Au und Cu) wurden auf kommerziell verfügbaren Gittern, welche üblicherweise für TEM-Messungen (**T**ransmissions-**E**lektronen-**M**ikroskopie) verwendet werden, hergestellt. Mit Hilfe eines Elektronenstrahlverdampfers wird das Probenmaterial auf die Gitter aufgebracht und kann anschließend sofort für experimentelle Untersuchungen eingesetzt werden. Die TEM-Gitter bestehen aus einem feinem Kupfergitter (200 Linien pro Zoll, 3 mm Durchmesser), welches mit einer dünnen Kohlenstoffschicht von 3 nm Dicke benetzt ist. Dieser dünne, amorphe Untergrundfilm ist für den Elektronenstrahl nahezu durchsichtig, führt jedoch zu polykristallinem Wachstum des Probenmaterials. Die nominelle Transmission solcher Gitter (begrenzt durch die offene Fläche) beträgt 70 Prozent.

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit ist der Aufbau und die Optimierung eines Experimentes mit einer Zeitauflösung im Sub-ps-Bereich gelungen. Aufgrund der hohen Stabilität des Elektronenstroms auf kurzen und langen Zeitskalen lassen sich Änderungen der Beugungsintensitäten der Größenordnung weniger Prozent in zeitaufgelösten Experimenten beobachten. Wichtige experimentelle Hürden wie die Bestimmung des zeitlichen und räumlichen Überlapps sowie die Abschätzung der Anzahl der Elektronen pro Impuls wurden genommen. Viele weitere Probleme - welche in diesem Abschnitt nicht dargestellt wurden - wie beispielsweise die Entwicklung einer geeigneten Meßsoftware, sind erfolgreich gelöst worden.

Einige der dargestellten Grenzen des Experimentes lassen sich durch verhältnismäßig einfache Maßnahmen überwinden. Im Rahmen dieser Arbeit war dies aufgrund verschiedener Begrenzungen der experimentellen Gegebenheiten nicht möglich. Eine weitere Experimentierkammer mit einer neuen Elektronenquelle befindet sich zur Zeit der Niederschrift dieser Arbeit im Aufbau. Details hierzu finden sich in Abschnitt 5.2.1.

Kapitel 4

Zeitaufgelöste Messungen

Im Rahmen dieser Arbeit sind zeitaufgelöste Messungen an dünnen Au-, Cu-, Ag- und Bi-Schichten unter verschiedenen Anregungsbedingungen durchgeführt worden. Das vorliegende Kapitel stellt die Ergebnisse dieser Messungen zusammenfassend dar. Da die dargestellten Messungen und die hieraus resultierenden Erkenntnisse die ersten ihrer Art sind, können ein Teil der Resultate im Rahmen dieser Arbeit nicht eindeutig erklärt werden. An diesen Stellen werden mögliche Erklärungs- und Interpretationsversuche des beobachteten Aufheizverhaltens geboten. Die Ergebnisse der Messungen an Metallfilmen werden mit den Ergebnissen älterer Arbeiten über die Abkühlung des elektronischen Systems nach optischer Kurzimpulsanregung verglichen.

4.1 Messungen an polykristallinen Metallfilmen

Beugt man monochromatische Elektronen- oder Röntgenstrahlen an polykristallinem Material, kann die Bragg-Bedingung für geeignet orientierte Mikrokristalle in mehrere Raumrichtungen gleichzeitig erfüllt werden. Die resultierenden Beugungsbilder bestehen aus konzentrisch angeordneten Ringen, deren radialer Abstand von dem ungebeugtem (transmittierten) Strahl sich durch die Bragg-Gleichung berechnen lassen.

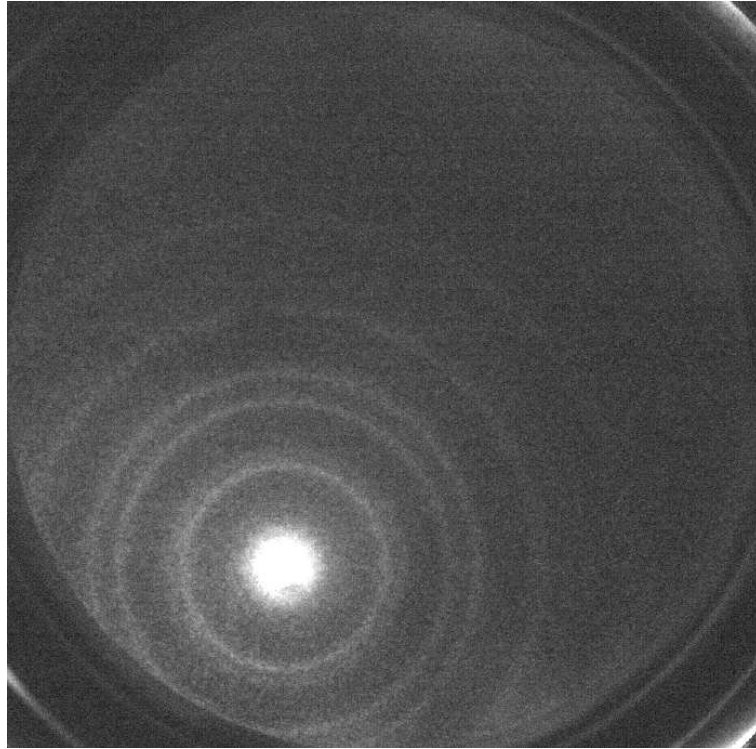


Abbildung 4.1: Beugungsbild eines dünnen Goldfilmes. Die CCD-Integrationszeit betrug 500 ms bei rund 2000 Elektronen pro Impuls.

Abbildung 4.1 zeigt ein solches durch Beugung von 30 kV Elektronen an einem polykristallinen Goldfilm der Dicke von 20 nm erhaltenes Beugungsbild.

In der gegebenen Geometrie gilt die Bragg-Bedingung $\lambda = 2d_{hkl}\sin(\frac{\Theta}{2})$, wobei $\lambda = 0.07 \text{ \AA}$ die de-Broglie Wellenlänge der Elektronen, d_{hkl} den Netzebenenabstand der entsprechenden Beugungsordnung (hkl) und Θ den vollen Ablenkswinkel der Elektronen bezeichnet. Die Ablenkswinkel berechnen sich aus dem Abstand D zwischen dem Detektor und dem Probenmaterial und dem Radius r_{hkl} der Beugungsringe gemäß $\tan(\Theta) = \frac{r_{hkl}}{D}$. Mit der Näherung für kleine Beugungswinkel $\sin(\Theta) \approx \tan(\Theta) \approx \Theta$ ergibt sich somit der Zusammenhang zwischen Netzebenenabstand und Ringradius zu $d_{hkl} = D \frac{\lambda}{r_{hkl}}$.

Im Falle der hier betrachteten Kupfer- und Goldfilme, welche in der fcc-Struktur (flächenzentriert kubisch, **f**ace-**c**entered **c**ubic) kristallisieren, sind durch den geometrischen Strukturfaktor die möglichen auftretenden Reflexe eingeschränkt. So können nur Reflexe auftreten, in denen jeweils h, k und l gerade oder ungerade sind. Durch diese Einschränkung ist es verhältnismässig leicht, den einzelnen Ringen ihre entsprechende Beugungsordnung zuzuordnen. Für ein kubisches System berechnet sich der Netzebenenabstand durch

$$d_{hkl} = \frac{d}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \quad (4.1)$$

wobei d die Gitterkonstante des Materials bezeichnet. Aufgrund der Symmetrie in h, k und l lassen sich somit Reflexe wie (100), (010) und (001) nicht voneinander unterscheiden und liegen daher auf einem Beugungsring.

(hkl)	r [cm]	Θ [°]	d_{gem} [Å]	d_{lit} [Å]
(111)	0.59	1.67	2.40	2.36
(200)	0.69	1.95	2.06	2.04
(220)	0.97	2.75	1.46	1.44
(311)	1.14	3.23	1.24	1.24
(222)	1.19	3.37	1.19	1.19
(400)	1.37	3.90	1.03	1.03
(331)	1.50	4.25	0.94	0.94
(420)	1.54	4.36	0.92	0.92
(422)	1.68	4.78	0.84	0.84
(511)	1.79	5.07	0.79	0.79
(620)	2.09	5.93	0.68	0.65

Tabelle 4.1: Auflistung aller in Gold beobachteten Beugungsordnungen (hkl) mit zugehörigem Beugungswinkel und Netzebenenabständen.

Tabelle 4.1 zeigt alle beobachteten Beugungsordnungen mit den zugehörigen Parametern auf. Die Zuordnung der einzelnen Beugungsringe ist insbesondere für den Debye-Waller-Effekt von Bedeutung, da der zu erwartende Signaleinbruch stark mit der betrachteten Beugungsordnung (hkl) und den damit verknüpften Netzebenenabständen d_{hkl} variiert.

4.1.1 Behandlung des Signaluntergrundes

Um die Intensität der einzelnen Beugungsordnungen zu quantifizieren, ist es zwingend notwendig, den durch inelastische- und Mehrfachstreuung erzeugte Signaluntergrund von dem eigentlichen Beugungsbild zu trennen. Betrachtet man das radiale Intensitätsprofil des in Abbildung 4.1 gezeigten Beugungsbildes, so sieht man ein radial abfallendes Untergrundprofil, auf dem die verschiedenen Beugungsordnungen mit unterschiedlicher Gesamtintensität aufsitzen.

Da die genaue Struktur dieses Untergrundes aufgrund der komplexen zugrundeliegenden Mechanismen nicht vorhergesagt werden kann (siehe bspw. [73], S.153f)

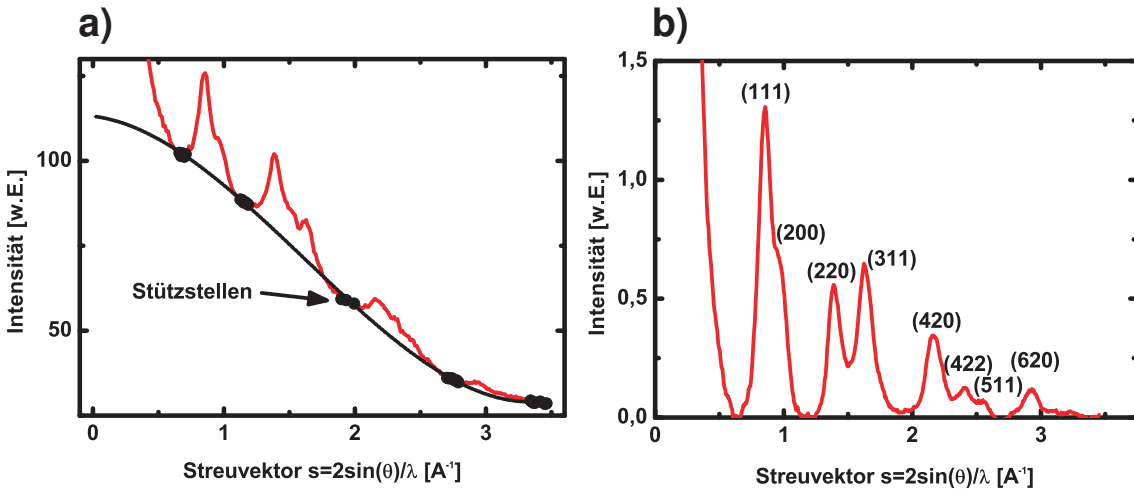


Abbildung 4.2: a) Angepasste Untergrundfunktion mit Stützstellen. b) Gemitteltes Radialprofil nach Abzug des Untergrundes

bedient man sich an dieser Stelle heuristischer Methoden. Zwei einfache Methoden zum Abzug des Untergrundes wurden an dieser Stelle angewendet. Zum einen wurden zwischen den einzelnen Beugungsordnungen Stützstellen ausgewählt, an denen dann ein Polynom dritter Ordnung angepasst wurde (Abbildung 4.2a).

Diese Funktion wurde dann anschließend vom Radialprofil abgezogen und liefert ein korrigiertes Radialprofil (siehe Abbildung 4.2b). Innerhalb dieses korrigierten Profils können die einzelnen Beugungsordnungen durch Integration oder Anpassung von Gauss- oder Pseudo-Voigt-Profilen (siehe Abbildung 4.3) quantifiziert werden. Es ergaben sich keine wesentlichen Unterschiede durch die jeweils verwendete Methode. Die andere Methode betrachtet zunächst das Profil einer einzelnen Beugungsordnung, an dessen linken und rechten Flügel die Intensitäten zur Anpassung einer linearen Funktion verwendet werden. Diese lineare Funktion wird von dem Profil

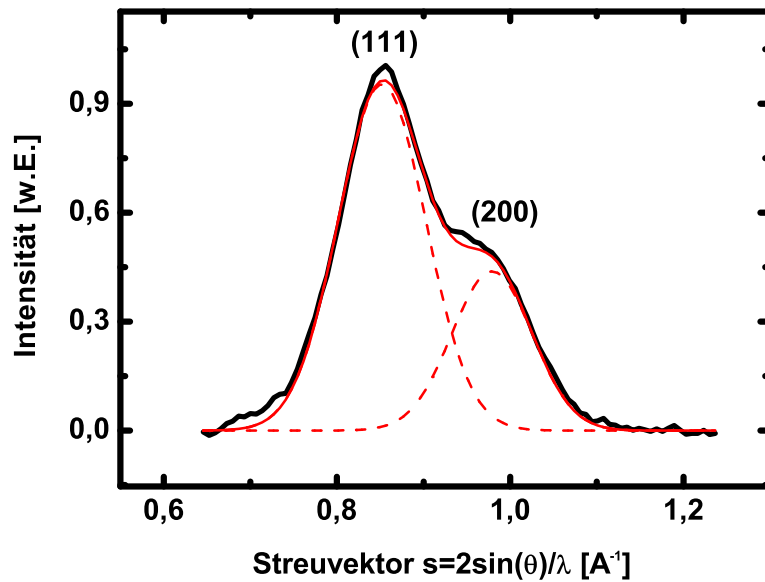


Abbildung 4.3: Summe aus zwei angepassten Gauss-Funktionen zur Trennung des (111)- und (200)-Reflexes.

abgezogen und die Fläche unter der resultierenden Kurve integriert oder ebenfalls ein entsprechendes Profil angepasst, um somit die in dieser Ordnung vorhandene Intensität zu quantifizieren. Beide verwendeten Methoden lieferten in diesem Fall vergleichbare Resultate.

Die Beugungsbilder wurden während des Meßprozesses aufgrund des geringeren Rechenaufwands mit der zweiten Methode vorläufig ausgewertet. Die endgültigen (in dieser Arbeit dargestellten) Resultate wurden mit Hilfe der ersten Methode berechnet. Zu bemerken ist an dieser Stelle, dass sich das Untergrundprofil keineswegs zeitlich stabil zeigte, so dass zu jedem aufgenommenem Bild (Verzögerungszeitpunkt) der Untergrund neu erfasst und abgezogen werden musste. Dies stellte insbesondere bei der Echtzeit-Auswertung der Messergebnisse eine erhebliche Problematik dar, die die Entwicklung einer speziellen Meßsoftware erforderte.

4.1.2 Gold

Mit Hilfe der vorangegangenen Quantifizierung der Intensität verschiedener Beugungsordnungen wurden im Anrege-Abfrage-Verfahren zeitaufgelöste Messungen durchgeführt. Da die optische Reflektivität der Goldfilme für die Fundamentalwellenlänge von 800 nm zu gross ist, wurde eine andere Anregungswellenlänge gewählt und die Anregimpulse mit Hilfe eines BBO-Kristalls frequenzverdoppelt. Als Anregungsfluenz wurde $0.9 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$ gewählt. Der Anregestrahldurchmesser betrug ca 700 μm (volle Halbwertsbreite). Abbildung 4.4 zeigt den Verlauf der Intensität ausgewählter Beugungsordnungen in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit zwischen optischem Anregimpuls und Elektronen-Abfrageimpuls.

Vor Anregung durch den Anregimpuls ($t < 0$) bleibt das Beugungssignal innerhalb einer Fehlergrenze von 0.9 Prozent rms konstant. Deutlich zu erkennen ist, dass die Beugungsintensität nach optischer Anregung ($t = 0$) um bis zu 25 Prozent (620) einbricht. Die relative Abnahme des Beugungssignales hängt hierbei stark von der

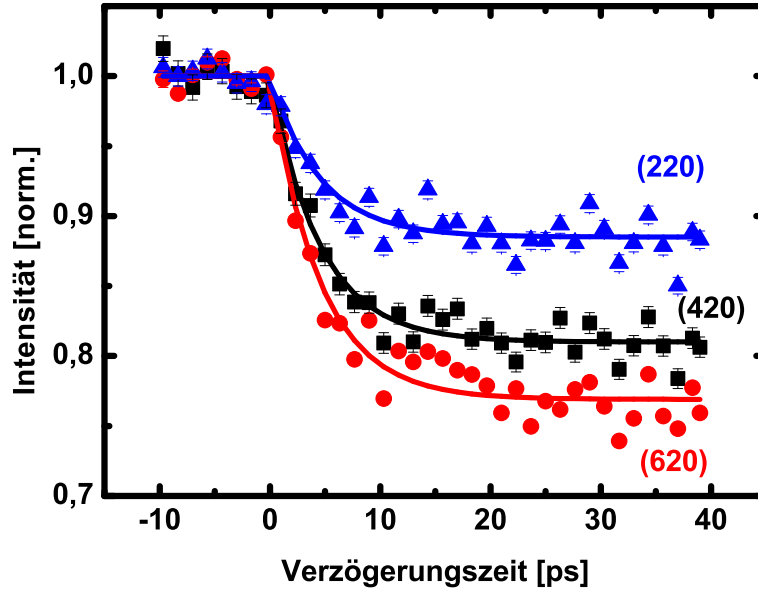


Abbildung 4.4: Zeitlicher Verlauf des normierten Beugungssignales verschiedener, beispielhafter Beugungsordnungen nach optischer Anregung.

betrachteten Beugungsordnung (hkl) ab. Oberhalb einer Verzögerungszeit von ca. 20 ps nähert sich die Intensität einem konstanten Wert, von dem bis zu einer Verzögerungszeit von 200 ps keine weitere Abweichung festgestellt werden konnte. Die durchgezogenen Linien repräsentieren eine einfache exponentielle Anpassung gemäß

$$I_{hkl}(t) = \begin{cases} I_0, & t < 0 \\ I_0 - \Delta I_{hkl}(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}), & t > 0 \end{cases} \quad (4.2)$$

wobei $I_0 = 1$ die (normierte) Beugungsintensität vor Anregung, ΔI_{hkl} den ordnungsabhängigen, absoluten Intensitätseinbruch, t die Verzögerungszeit und τ die Zeitkonstante des Prozesses bezeichnen. Für alle gezeigten Kurven betrug die Zeitkonstante der Anpassungsfunktion (4.7 ± 0.6) ps. Da nach optischer Anregung verschiedenste Prozesse zu einem Einbruch der Beugungsintensität führen können, muss an dieser Stelle überprüft werden, ob es sich tatsächlich um den Debye-Waller-Effekt handelt.

Aus der Debye-Waller Formel folgt für die Ordnungsabhängigkeit des relativen Signaleinbruches bei gegebenem, mittlerem Auslenkungsquadrat

$$-\ln\left(\frac{I_{hkl}(\langle u^2 \rangle)}{I_{hkl}^{RT}}\right) = \frac{4\pi^2}{3}(\langle u^2 \rangle - \langle u^2 \rangle_{RT})\frac{1}{d_{hkl}^2}. \quad (4.3)$$

I_{hkl}^{RT} bezeichnet die Beugungsintensität der Ordnung (hkl) bei Raumtemperatur und $\langle u^2 \rangle_{RT}$ das entsprechende mittlere Auslenkungsquadrat. Abbildung 4.5 zeigt die logarithmische Darstellung des relativen Intensitätseinbruches gegen das reziproke Quadrat des Gitterebenenabstandes d_{hkl} . Deutlich zu erkennen ist der von Gleichung 4.3 geforderte lineare Zusammenhang. Aus der Steigung der Geraden ermittelt sich das zusätzliche mittlere Auslenkungsquadrat zu $\langle u^2 \rangle - \langle u^2 \rangle_{RT} = 66 \text{ pm}^2$. Die entsprechende Varianz beträgt somit nur 2 Prozent der Gitterkonstante von 4.08

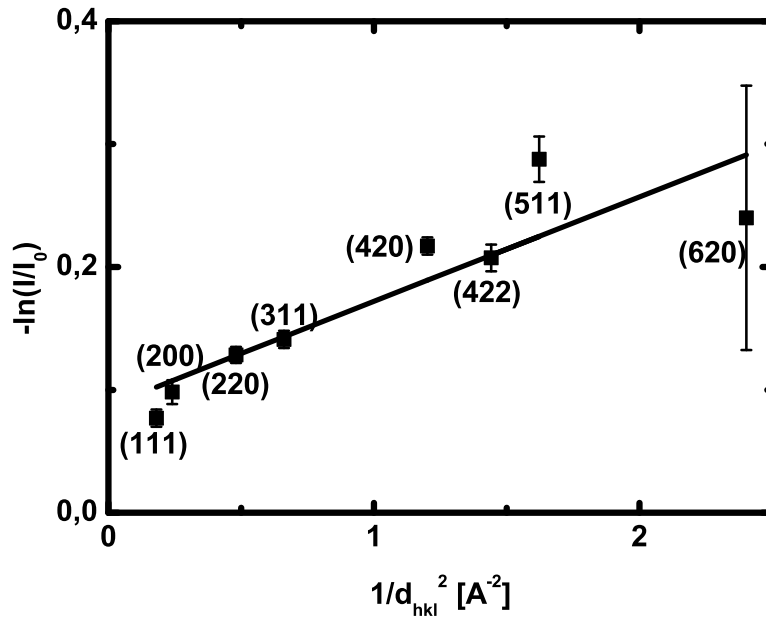


Abbildung 4.5: Semilogarithmische Darstellung des Gesamteinbruchs der Intensität aller beobachteter Beugungsordnungen. Der lineare Ausgleich zeigt den Verlauf gemäß des Debye-Waller Gesetzes.

Å. Auffällig ist weiterhin, dass die Gerade nicht den Ursprung schneidet, wie durch Gleichung 4.3 zu erwarten wäre. Sämtliche beobachteten Beugungsordnungen unterliegen somit einem weiteren Effekt, der ihre Beugungsintensität nach optischer Anregung um den selben relativen Anteil einbrechen lässt. Diese Effekte werden in Abschnitt 4.4 näher erläutert. Durch die Auswertung der Geradensteigung lässt sich der Debye-Waller-Faktor eindeutig von diesen Effekten separieren.

Wertet man die Geradensteigung zu jedem optischen Verzögerungszeitpunkt aus, so ergibt sich ein Bild des zeitlichen Verlaufs des mittleren Auslenkungsquadrates und somit gemäß dem in Abschnitt 2.2.1 hergeleiteten Zusammenhang ein Abbild der transienten Gittertemperatur nach optischer Anregung. Abbildung 4.6 zeigt diesen zeitlichen Verlauf. Während aus der Messung selber nur ein Temperaturanstieg errechnet werden kann, liefert die Kenntnis der Temperatur vor optischer Anregung

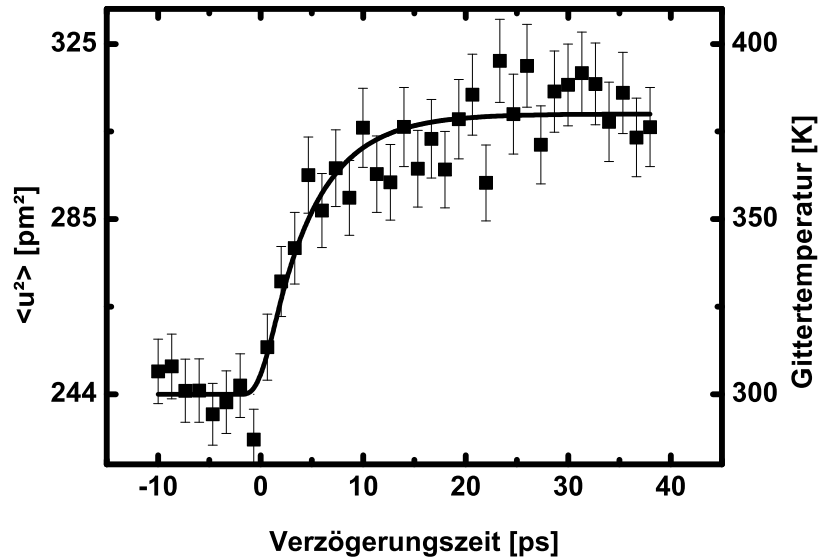


Abbildung 4.6: Zeitlicher Verlauf der Gittertemperatur nach optischer Anregung. Die durchgezogene Linie zeigt eine exponentielle Funktion mit einer Zeitkonstante von 4.7 ps.

(Raumtemperatur) einen Zugang zur Absoluttemperatur des Gittersystemes. Vor optischer Anregung befindet sich das Gittersystem in thermischer Bewegung mit einem mittleren Auslenkungsquadrat von 244 pm^2 . Nach optischer Anregung steigt dieser Wert (das Gittersystem heizt sich auf) und nimmt anschließend nach ca. 20 ps einen asymptotischen Wert von 310 pm^2 an. Die charakteristische Zeitkonstante der entsprechend angepassten Ausgleichsfunktion ist 4.7 ps und entspricht somit der Zeitkonstante des Intensitätseinbruches. Die rechte Achse zeigt die aus dem Auslenkungsquadrat berechnete absolute Gittertemperatur. Der gesamte Temperaturanstieg nach optischer Anregung beträgt $(80 \pm 11) \text{ K}$. Eine einfache Abschätzung der Temperaturerhöhung durch die eingestrahlte Energiemenge liefert

$$\Delta T = \frac{F_{\text{ein}} A}{C d} \approx 126 \text{ K}. \quad (4.4)$$

Hier bezeichnet F_{ein} die eingestrahlte Fluenz, A das optische Absorptionsvermögen, C die spezifische Wärmekapazität von Gold (siehe Tabelle 4.2) und d die Filmdicke.

Die vorhandenen Abweichungen von rund 50 Prozent können durch die zur Berechnung der absorbierten Fluenz herangezogenen optischen Konstanten erklärt werden. Da diese Eigenschaften durchaus für dünne Filme erheblich von denen des (dicken) Festkörpermateriale abweichen können und zudem Interferenzeffekte durch Mehrfachreflexion innerhalb der dünnen Schicht Reflektivität und Transmission weiterhin beeinflussen, ist die Abschätzung in hinreichender Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Daten.

Element	m_{at} [kg]	C [$\frac{MJ}{m^3K}$]	Θ_D [K]	A
Au	$3.27 \cdot 10^{-25}$	2.47	165	0.69
Cu	$1.05 \cdot 10^{-25}$	3.43	343	0.81

Tabelle 4.2: Die zur Berechnung der transienten Gittertemperatur herangezogenen Materialkonstanten. Die Werte entstammen [74] und [76]. Die Absorptionsvermögen A wurden unter Berücksichtigung von Interferenzeffekten mit Hilfe der in [53] aufgelisteten Brechungsindizes berechnet.

Ein weiterer Hinweis darauf, dass tatsächlich der Debye-Waller-Effekt beobachtet wird, ergibt sich aus dem nach Gleichung 4.4 geforderten linearen Zusammenhang zwischen absorbierter Fluenz und Temperaturerhöhung. Abbildung 4.7 zeigt diese gemessenen Temperaturen gegen die absorbierte Fluenz $F_{ein}A$. Aus der Geradensteigung ergibt sich die Wärmekapazität unter Verwendung der bekannten Schichtdicke von 20 nm zu $(2.72 \pm 0.28) \frac{MJ}{m^3K}$ entgegen dem in Tabelle 4.2 Literaturwert von $2.47 \frac{MJ}{m^3K}$. Der von Gleichung 4.4 geforderte Zusammenhang lässt also auf einen korrekten Wert für die Wärmekapazität von Gold schließen.

In keiner der durchgeführten Messungen ließen sich Verschiebungen der Beugungsringe von ihrer Grundposition oder Veränderungen der Breite der Ringe feststellen. Es wird aufgrund der thermischen Expansion der Filme eine solche Verschiebung erwartet, die Effekte sind jedoch aufgrund der Lage der reflektierenden Gitterebenen in Bezug auf die Expansionsrichtung der Filme (nahezu parallel) sehr klein. Der Debye-Waller-Effekt fordert zudem, dass keine signifikante Änderungen der Reflexprofile auftreten.

4.1.3 Kupfer

Analog zu den für Gold dargestellten Messungen sind ebenfalls dünne Kupferfilme von 20 nm Dicke untersucht worden. Aufgrund der verhältnismässig hohen Debye-

Temperatur von Kupfer ($\Theta_D = 343$ K) ist hier jedoch ein weitaus geringerer Effekt zu erwarten gewesen, da sich hier bei gegebener Gittertemperatur eine kleinere mittlere quadratische Auslenkung der Atome aus ihrer Ruhelage ergibt (Abschnitt 2.2.1). Die Transmittierte Intensität war mit rund 2.6% geringer als im Fall von Gold (6.3%), so dass CCD-Integrationszeiten von bis zu 1.5 s ohne Überbelichtung möglich waren.

Abbildung 4.9 zeigt den zeitlichen Verlauf des Beugungssignales nach optischer Anregung durch 400 nm Anregimpulse mit einer eingestrahnten Anregefluenz von $5.9 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$. Vor der Anregung schwankt das Beugungssignal - analog zu den Ergebnissen in Gold - um rund 0.9 Prozent rms. Die Beugungsintensität nimmt mit einer Zeitkonstanten von (1.3 ± 0.6) ps exponentiell ab und erreicht ihren asymptotischen Wert nach rund 6 ps. Der erreichte Effekt ist hierbei - wie erwartet - trotz höherer Anregungsfluenz (bei vergleichbarem optischen Absorptionsvermögen) verhältnismässig

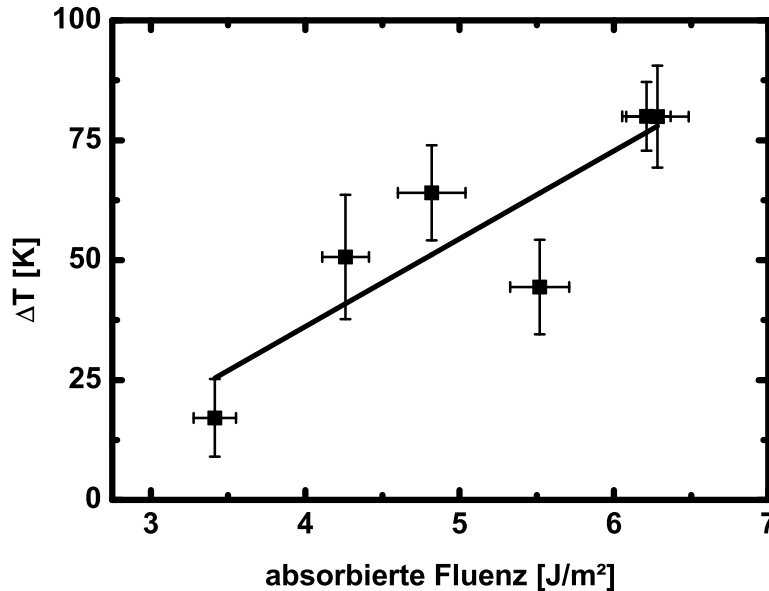


Abbildung 4.7: Fluenzabhängigkeit der Temperaturerhöhung nach optischer Anregung.

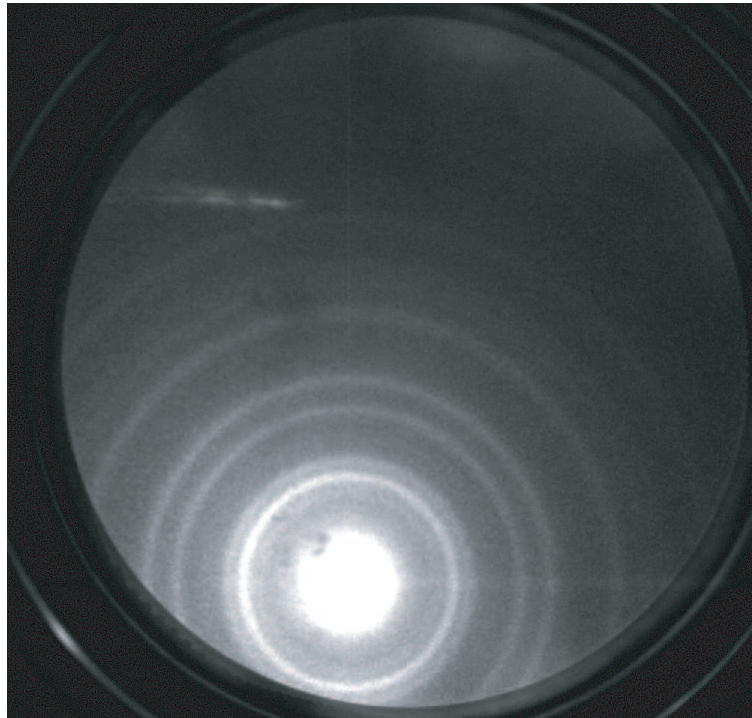


Abbildung 4.8: Typisches Beugungsbild eines 20 nm Kupferfilmes. Die CCD-Integrationszeit betrug 1.5 s bei 2000 Elektronen pro Impuls.

gering. Wie in den Messungen an Gold konnten auch in diesen Experimenten keine signifikante Änderung der Position oder Breite der Beugungsringe beobachtet werden.

Mit der in Abschnitt 4.1.2 dargestellten Methode lässt sich auch hier der zeitliche Verlauf der Gittertemperatur berechnen. Abbildung 4.11 zeigt den zeitlichen Verlauf der Gittertemperatur nach optischer Anregung. Die Anpassungsfunktion liefert hier ebenfalls dieselbe Zeitkonstante wie der Intensitätseinbruch des eigentlichen Beugungssignals. Da der beobachtete Debye-Waller-Effekt durch die hohe Debye-Temperatur weitaus kleiner als im Fall von Gold ist, zeigt die Umrechnung in die Gittertemperatur eine hohe Fehlerfortpflanzung. Die gemessene Temperatur nach Anregung beträgt rund (405 ± 20) K. Die zugehörige Zunahme des mittleren Auslenkungsquadrates ist mit rund 62 pm^2 vergleichbar mit dem an Gold gemessenen Wert. Die entsprechende Varianz entspricht rund 2.2 Prozent der Gitterkonstante

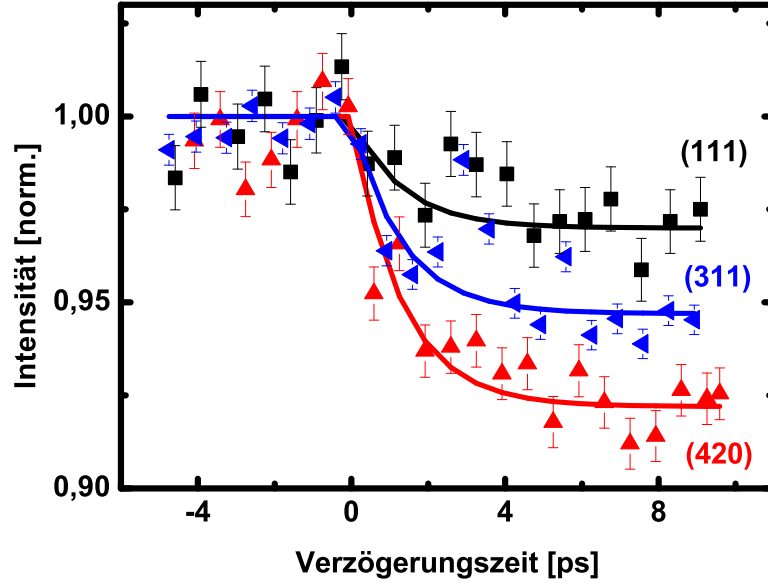


Abbildung 4.9: Zeitlicher Verlauf des normierten Beugungssignales verschiedener, beispielhafter Beugungsordnungen nach optischer Anregung.

($d=3.61 \text{ \AA}$). Zu beachten ist auch hier, dass in der semilogarithmischen Darstellung des Gesamteinbruchs (Abbildung 4.10) die Gerade nicht den Ursprung des Koordinatensystems schneidet (siehe Abschnitt 4.4).

Bei der verhältnismäßig geringen Zeitkonstante der Aufheizung von nur $\tau_{gem} = 1.3 \text{ ps}$ scheint es notwendig, die experimentelle zeitliche Auflösung von $\tau_{exp} \approx 800 \text{ fs}$ zu berücksichtigen. Entfaltet man diese Größen gemäß $\tau_{gem}^2 = \tau^2 + \tau_{exp}^2$, so ergibt sich die Zeitkonstante des Aufheizprozesses in Kupfer zu $\tau \approx 1.1 \text{ ps}$. Im direkten Vergleich mit Gold zeigt sich somit, dass sich das Gittersystem in Kupfer nach Anregung unter durchaus vergleichbaren Bedingungen ca. fünfmal schneller aufheizt.

Begründet werden kann dieses Verhalten durch die höhere elektronische Zustands-

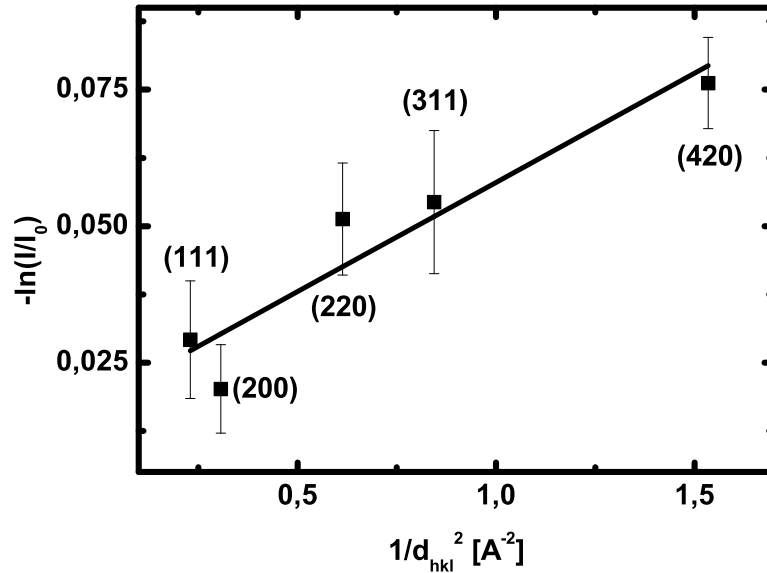


Abbildung 4.10: Zur Präsenz des Debye-Waller-Effektes in den Kupfer-Experimenten.

dichte von Kupfer in der Nähe der Fermi-Energie [80]. Die optisch angeregten und thermalisierten Elektronen haben mehr Möglichkeiten, bei Abgabe ihrer Energie an das Gittersystem in geeignete Zustände überzugehen. Ist eine hohe Dichte solcher Übergangszustände vorhanden, kann das elektronische System schneller abkühlen.

4.2 Vergleich mit dem Zwei-Temperatur-Modell

Da sich bisher nur wenige Arbeiten mit der schnellen Gitteraufheizung nach optischer Anregung befasst haben, ist es schwer, die experimentellen Resultate entsprechend zu interpretieren oder mit anderen Messungen zu vergleichen. Einen möglichen Zugang zu den dargestellten Ergebnissen stellen jedoch komplementäre Messungen des zeitlichen Verlaufs der Elektronentemperatur nach optischer Anregung dar. Das in Abschnitt 2.4.2 dargestellte Zwei-Temperatur-Modell liefert die Möglichkeit, den hier dargestellten zeitlichen Verlauf der Gittertemperatur direkt mit optischen Mes-

sungen der Elektronentemperatur zu vergleichen.

Mit den in Abschnitt 2.4.2 dargestellten Näherungen lässt sich das Zwei-Temperatur-Modell durch die nichtlinearen Differentialgleichungen

$$-A_e T_e \frac{dT_e}{dt} = c_l \frac{dT_l}{dt} = g(T_e - T_l) \quad (4.5)$$

darstellen. Löst man diese Differentialgleichung numerisch unter Berücksichtigung der durch optische Messungen ermittelten Kopplungskonstanten, lässt sich der zeitliche Verlauf der Gittertemperatur im Rahmen dieses Modelles vorhersagen.

In Gleichung 4.5 wurde der Quellterm vernachlässigt und stattdessen eine entsprechende Anfangstemperatur des elektronischen Systems mit Hilfe der experimentell ermittelten asymptotischen Temperatur T_{asy} des Gittersystems berechnet. Aus der

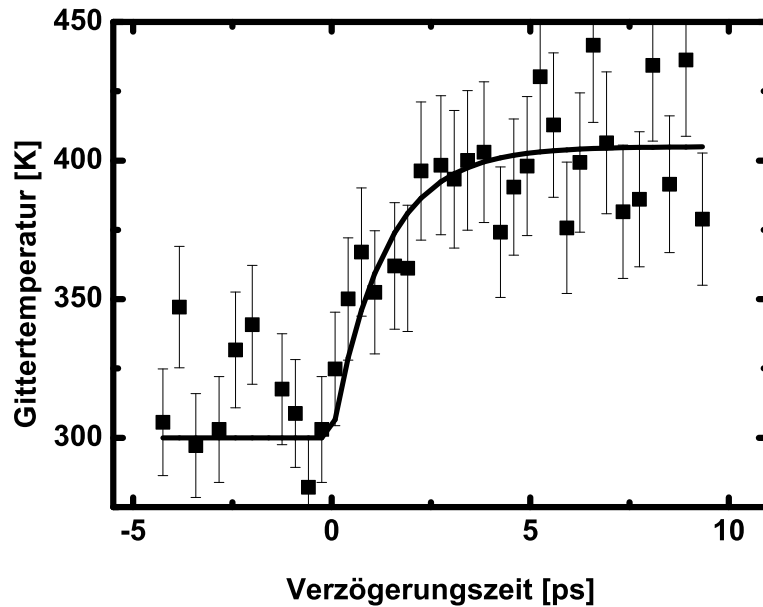


Abbildung 4.11: Zeitlicher Verlauf der Gittertemperatur nach optischer Anregung. Die durchgezogene Linie zeigt eine exponentielle Funktion mit einer Zeitkonstante von 1.3 ps.

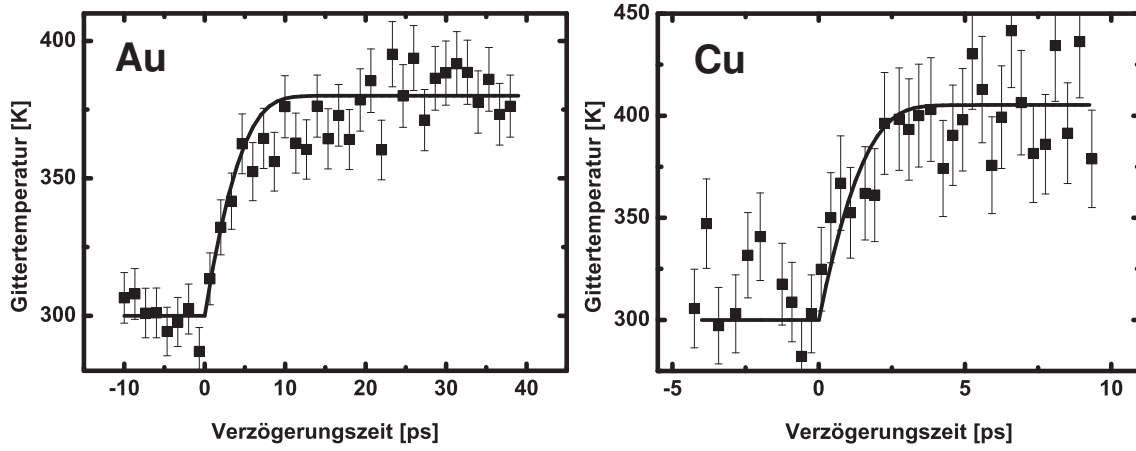


Abbildung 4.12: Vergleich der experimentell ermittelten Daten mit der numerischen Lösung des 2TM.

Energieerhaltung $c_e(T_{e,0})T_{e,0} + c_l T_R = (c_e(T_{asy}) + c_l)T_{asy}$ folgend ergibt sich die anfängliche Temperatur des Elektronensystems zu

$$T_{e,0} = \sqrt{\left(\frac{2c_l}{A_e}(T_{asy} - T_R) + T_{asy}^2\right)}, \quad (4.6)$$

wobei T_R die Raumtemperatur bezeichnet. Abbildung 4.12 zeigt das Ergebnis der numerischen Lösung von Gleichung 4.5 unter Verwendung der in Tabelle 4.3 zusammengefassten Parameter und Materialkonstanten. Die entsprechenden Kopplungskonstanten entstammen optischen Reflektivitäts- und Transmissionsmessungen der Elektronentemperatur [78, 79]. Deutlich zu erkennen sind die Übereinstimmungen der Rechnung mit den im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Daten. Die Ergebnisse zweier vollkommen verschiedener Experimente lassen sich hier im Rahmen des

Element	A_e [$J/m^3 K^2$]	c_l [$MJ/m^3 K$]	T_{asy} [K]	$T_{e,0}$ [K]	g [$10^{16} W/m^3 K$]
Au	67.6	2.45	380	2439	2.1 [78]
Cu	96.8	3.40	405	2748	10.0 [79]

Tabelle 4.3: Die zur Lösung des 2TM herangezogenen Parameter und Materialkonstanten. Die Werte entstammen [74] und [76].

Zwei-Temperatur-Modelles modellieren. Zwar liefert die (einfache) Beschreibung der Transferprozesse durch die Konstante g kein detailliertes Bild der tatsächlich zugrunde liegenden physikalischen Effekte, sie zeigt sich jedoch in der Lage das Verhalten auf makroskopischen Skalen hinreichend gut zu reproduzieren. Das 2TM zeigt sich somit nicht nur in der Lage, die elektronische Dynamik quantitativ vorherzusagen sondern beschreibt auch die Gegenseite - die Dynamik des Gittersystems - mit hinreichender Genauigkeit.

4.3 Messungen an epitaktisch gewachsenen Wismut-Schichten

4.3.1 Interpretation der Beugungsbilder

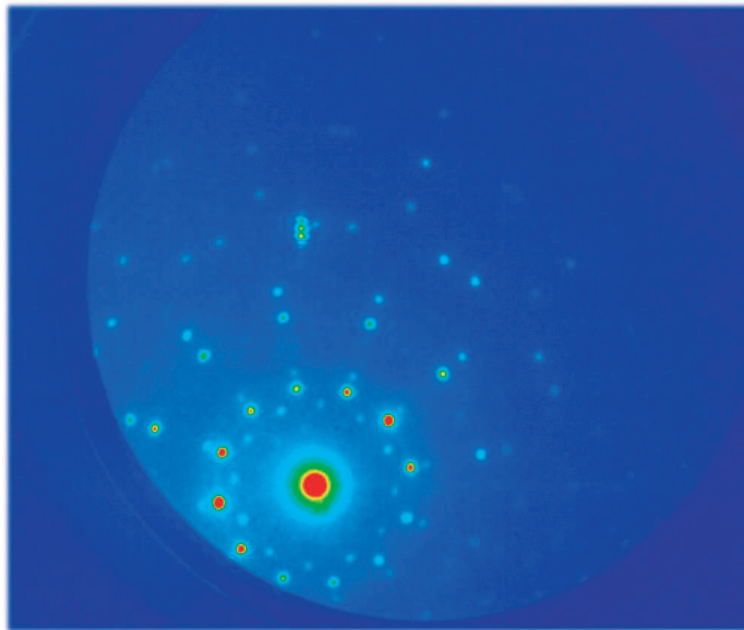


Abbildung 4.13: Falschfarbdarstellung des Beugungsbildes eines 22 nm Bi-Filmes. Die Integrationszeit betrug 500 ms bei rund 2000 Elektronen pro Impuls.

Beugt man monochromatische Elektronenstrahlen unter den in 2.1.1.1 dargestellten

Bedingungen an einem Einkristall, so wird die Bragg'sche Bedingung in wohldefinierte Richtungen erfüllt. Das resultierende Beugungsbild besteht aus diskreten Reflexen und lässt direkt auf die kristalline Struktur des untersuchten Materials schließen. Abbildung 4.14 zeigt ein solches Beugungsbild eines epitaktisch gewachsenen Wismut-Filmes von 22 nm Dicke.

Das Beugungsbild besteht aus diskreten Reflexen, von denen sich jeweils 12 auf einem radialen Abstand von dem transmittierten Strahl befinden. Diese Tatsache ist zunächst verwunderlich, da Wismut senkrecht zur $(001)_{hex}$ -Richtung lediglich eine 6-zählige Symmetrie zeigt. Tatsächlich zeigt das Beugungsbild eine inkohärente Superposition zweier zueinander um 90° gedrehter Beugungsbilder, welche durch zwei im Realraum zueinander gedrehten kristallinen Orientierungen erzeugt wird [71]. Zur Indizierung der Reflexe muss zunächst die $(100)_{hex}$ oder $(010)_{hex}$ -Richtung im Beugungsbild willkürlich definiert werden. Die entsprechenden Beugungsreflexe er-

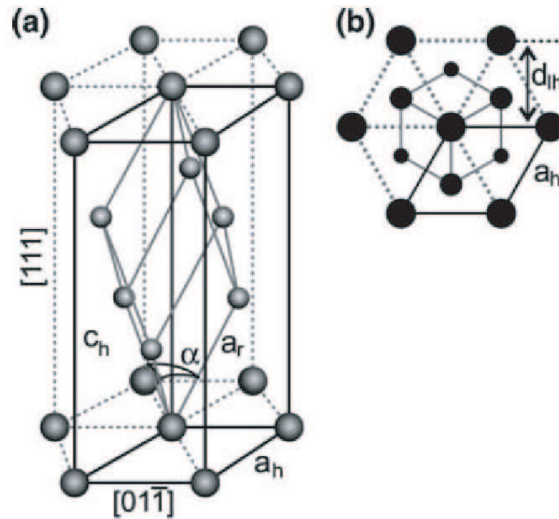


Abbildung 4.14: Kristalline Struktur von Wismut, [83] entnommen. **a)** dreidimensionale Darstellung der rhomboedrischen Struktur, die hexagonalen Achsen sind $a_h = 4.55 \text{ \AA}$ und $c_h = 11.86 \text{ \AA}$. **b)** Oberflächenstruktur (Draufsicht aus der $(111)_{rho}$ -Richtung). Deutlich zu erkennen ist die 6-zählige Symmetrie.

geben sich durch Linearkombinationen dieser Basisvektoren unter Berücksichtigung der Auswahlregeln für die hexagonale Struktur, gegeben durch den geometrischen Strukturfaktor ($h+2k=3n$, n : ganze Zahl).

Für ein hexagonales Kristallsystem mit den Achsen a und c ergibt sich der zu der Beugungsordnung (hkl) gehörende Netzebenenabstand zu

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2) + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2}}. \quad (4.7)$$

Bei Einfall in (001)-Richtung lassen sich nur Reflexe mit $l=0$ bzw $h, k \gg l$ beobachten (siehe Abschnitt 2.1.1.1). Gleichung 4.7 zeigt zudem eine Symmetrie in h und k . So lassen sich beispielsweise (300) und (030) im Beugungsbild voneinander unterscheiden, liegen aber auf demselben „Ring“ und entsprechen demselben Gitternetzebenenabstand. Ist also im folgenden bspw. vom (110)-Reflex die Rede, sind im wesentlichen alle Reflexe gemeint, deren Ebenenabstand dem des (110)-Reflexes entsprechen ($(\bar{2}10), (\bar{1}\bar{1}0), (\bar{1}20)$ usw). Tabelle 4.4 zeigt alle beobachteten „Beugungsringe“ mit den entsprechenden Parametern.

(hkl)	r [cm]	Θ [°]	d_{gem} [Å]	d_{lit} [Å]
(110)	0.60	1.80	2.28	2.28
(300)	0.69	2.07	1.32	1.31
(220)	1.03	3.07	1.15	1.14
(410)	1.19	3.54	0.87	0.86
(330)	1.57	4.68	0.77	0.76
(600)	1.78	5.30	0.66	0.66

Tabelle 4.4: Auflistung aller beobachteten Beugungsordnungen (hkl) mit zugehörigem Beugungswinkel und Netzebenenabständen.

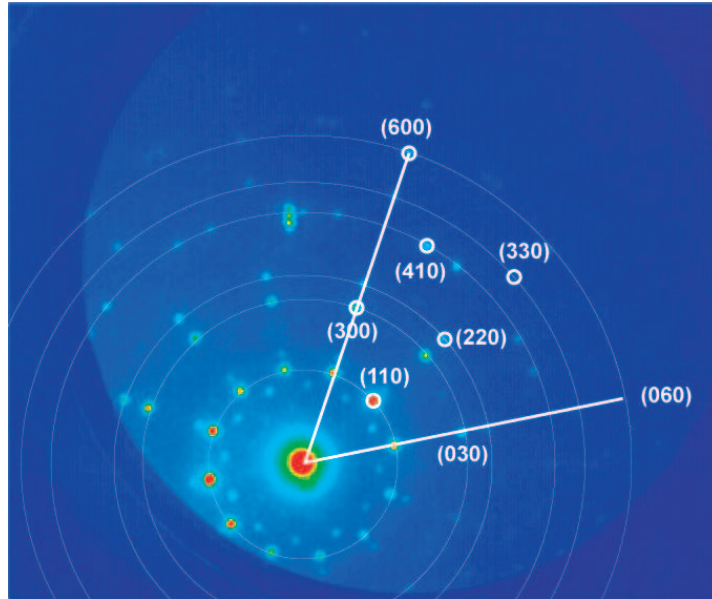


Abbildung 4.15: Zur Identifizierung der Beugungsordnungen (hkl).

4.3.2 Debye-Waller-Messungen

Analog zu den Messungen an Metallfilmen sind an epitaktisch gewachsenen Wismut-Schichten unterschiedlicher Schichtdicke zeitaufgelöste Messungen durchgeführt worden. Im Gegensatz zu den Debye-Scherrer-artigen Messungen gestaltete sich die Behandlung des Untergrundsignales hier einfacher.

Zur Quantifizierung der Beugungsintensitäten wurde während der Messungen ein Rechteck (**R**egion **o**f **I**nterest) auf einen repräsentativen Beugungsreflex gelegt und dessen Inhalt aufintegriert. Als Untergrund wurde ein in der Nähe liegendes, nicht mit Beugungsreflexen behaftetes ROI gleicher Größe gewählt und dessen integrierter Inhalt von dem des ersten abgezogen. Zur endgültigen Auswertung der Beugungsbilder wurden alle zu einem Netzebenenabstand d_{hkl} gehörigen Reflexe aufsummiert. Hierbei zeigten sich keine Unterschiede zwischen den aufintegrierten Beugungsreflexen und der Betrachtung der Spitzenintensitäten der jeweiligen Reflexe.

4.3.2.1 22 nm Schichtdicke

Die ersten Experimente sind an 22 nm dicken Schichten durchgeführt worden. Abbildung 4.16 zeigt den zeitlichen Verlauf ausgewählter Beugungsordnungen nach optischer Anregung mit Impulsen der Zentralwellenlänge von 800 nm (Fundamentale) bei einer Anregungsfluenz von $1.0 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$. Aufgrund der niedrigen Debye-Temperatur von 119 K [74] zeigt sich trotz geringer eingestrahelter Fluenz ein verhältnismässig hoher Signaleinbruch von über 20 Prozent (410). Nach optischer Anregung fällt die

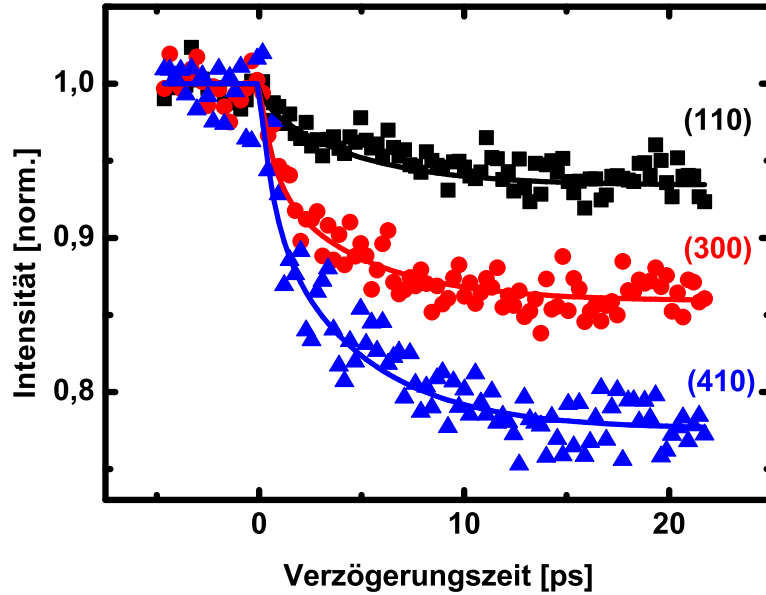


Abbildung 4.16: Zeitlicher Verlauf des Beugungssignales bei 22 nm Schichtdicke. Die durchgezogenen Linien repräsentieren einen biexponentiellen Verlauf. Der Übersicht halber sind keine Fehlerbalken eingezeichnet. Aus den Daten vor $t=0$ ergibt sich - analog zu den Messungen an Metallfilmen - Intensitätsschwankungen von unter 1 Prozent rms.

Beugungsintensität zunächst rapide auf der Zeitskala von unter einer Pikosekunde ab, gefolgt von einer weiteren Abnahme auf einer längeren Zeitskala von einigen Pikosekunden. Zur Quantifizierung des zeitlichen Verhaltens wurde eine biexponen-

tielle Funktion gemäß

$$I_{hkl}(t) = \left\{ \begin{array}{ll} I_0, & t < 0 \\ I_0 - A_{hkl}(1 - e^{-\frac{t}{\tau_1}}) - B_{hkl}(1 - e^{-\frac{t}{\tau_2}}), & t > 0 \end{array} \right\} \quad (4.8)$$

an die Messdaten angepasst. I_0 bezeichnet hier die (normierte) Beugungsintensität des nicht angeregten Filmes, $\tau_{1,2}$ die Zeitkonstanten und A_{hkl}, B_{hkl} die Amplituden der einzelnen Beiträge. Diese Funktion ist durch die durchgezogenen Linien in Abbildung 4.16 dargestellt. Die Anpassung der Zeitkonstanten liefert $\tau_1 = (700 \pm 300)$ fs und $\tau_2 = (6 \pm 3)$ ps. Die relativen Einbrüche A und B zeigten sich hierbei für alle Beugungsordnungen vergleichbar gross (1:1).

Die biexponentiellen Anpassung wird in Abbildung 4.17 weiter verdeutlicht. Auch unter Berücksichtigung der vorhandenen Messfehler lässt sich das zeitliche Verhalten nicht durch eine einfache Exponentialfunktion darstellen. Im Fall von Wismut scheinen also - entgegen dem Verhalten in den untersuchten Metallen - zwei Kanäle vorhanden zu sein, die zur Aufheizung des Gittersystemes führen.

Betrachtet man die Gesamteinbrüche der Beugungsintensitäten in Abhängigkeit von deren Beugungsordnung (hkl), so gibt sich der von der Debye-Waller-Formel erwartete exponentielle Zusammenhang. Das Gesamtverhalten ist also auf eine Erhöhung der Gittertemperatur zurückzuführen. Die gemessene Temperaturerhöhung beträgt hier $\Delta T_l = (130 \pm 5)$ K.

Im Rahmen der vorhandenen Messfehler ließen sich keine signifikanten Änderungen des zeitlichen Verhaltens durch Änderung der Anregungsfluenz oder der Anregungswellenlänge (400 nm/800 nm) feststellen.

Da in Wismut signifikante Änderungen der elektronische Struktur mit abnehmender Schichtdicke beobachtet und vorhergesagt wurden, sind zeitaufgelösten Experimente an verschiedene Schichtdicken durchgeführt worden.

4.3.2.2 15 nm Schichtdicke

Abbildung 4.18 zeigt - halblogarithmisch - die Ergebnisse der zeitaufgelösten Messungen an dünneren, 15 nm dicken Schichten. Als Anregungsfluenz wurde hier - vergleichbar mit vorangegangenen Messungen - $1.0 \frac{mJ}{cm^2}$ gewählt. Zur Anregung wurden frequenzverdoppelte Impulse gewählt. Aufgrund der verhältnismässig schwachen Beugungsbilder konnten nur die (110)- und (300)-artigen Reflexe ausgewertet werden. Obwohl die Messung einem verhältnismässig hohen Fehler unterliegt, deutet das in Abbildung 4.18 dargestellte zeitliche Verhalten ebenfalls zwei Zeitkonstanten an. Die Anpassung lieferte hier $\tau_1 = (0.4 \pm 1.2)$ ps und $\tau_2 = (7.7 \pm 3.5)$ ps. Auch in diesen Messungen ließen sich im Rahmen der vorhandenen Messfehler keine signifikanten Änderungen der Zeitkonstanten mit der Anregungsfluenz oder der

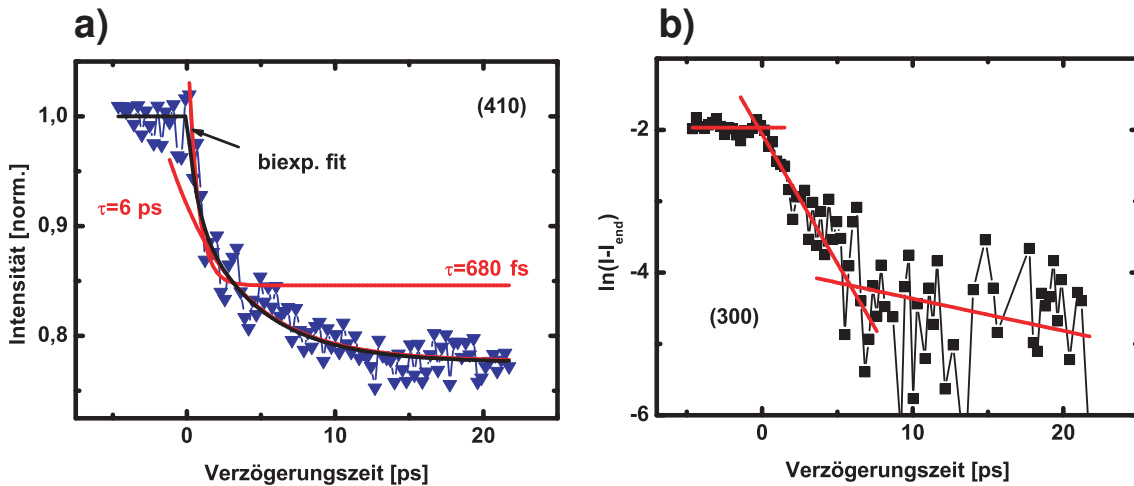


Abbildung 4.17: **a)** Zusammensetzung der biexponentiellen Anpassung am Beispiel (410). **b)** Semilogarithmische Darstellung des Absoluteinbruchs des Beugungssignales der (300)-artigen Reflexe. Deutlich zu erkennen sind die zwei Exponentialkomponenten.

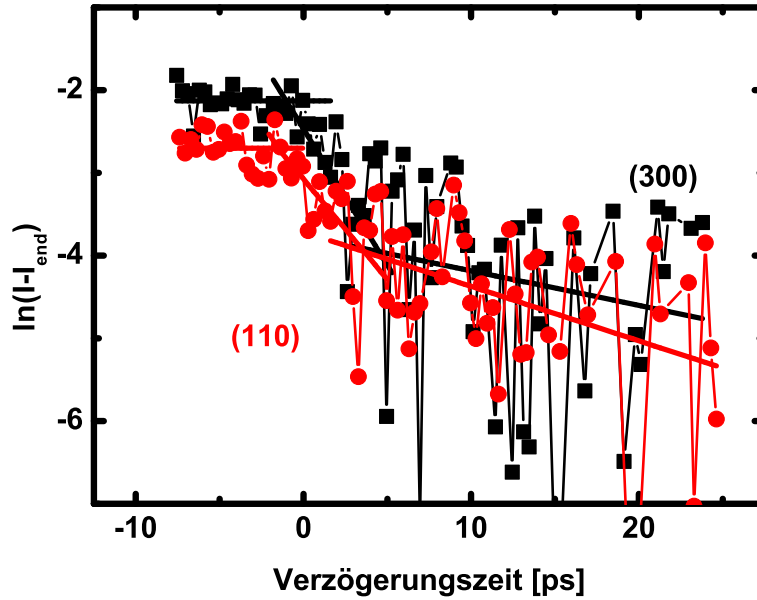


Abbildung 4.18: Semilogarithmische Darstellung des Absoluteinbruches des Beugungssignales (15 nm Schichtdicke).

Anregungswellenlänge feststellen.

4.3.2.3 25 nm Schichtdicke

Die Experimente wurden weiterhin mit noch dickeren Schichten von 25 nm Dicke durchgeführt. Abbildung 4.19 zeigt das Ergebnis dieser Messungen. Als Anregungsfluenz wurde ebenfalls $1.0 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$ bei einer Anregungswellenlänge von 400 nm gewählt. Im Gegensatz zu den vorangegangenen Messungen konnte hier lediglich ein monoexponentielles Verhalten (durchgezogene Linie in Abbildung 4.19) festgestellt werden. Die Zeitkonstante dieses Prozesses betrug (2.9 ± 0.6) ps. Der relative Signaleinbruch der einzelnen Beugungsordnungen zeigte sich hierbei vollkommen vergleichbar mit denen vorangegangener Messungen.

Bei der Änderung der Anregungsfluenz konnte keine wesentliche Änderung des zeitlichen Verhaltens festgestellt werden (Abbildung 4.20). Lediglich eine geringe Zunahme der Zeitkonstante mit steigender Anregungsfluenz von rund $0.75 \frac{ps}{mJ/cm^2}$ wurde beobachtet. Eine solche Änderung der Zeitkonstanten könnte durchaus auch in den Messungen für dünnere Schichten vorhanden sein, ließ sich aber aufgrund der Messfehler nicht zweifelsfrei nachweisen.

Da im Vergleich zu den vorangegangenen Messungen nur die Schichtdicke der Filme geändert wurde, scheint der Ursprung des biexponentiellen Verhaltens in signifikanten Änderungen der elektronischen oder phononischen Struktur für dünne Schichten zu liegen. Gestützt wird diese Beobachtung durch eine unabhängige Messung

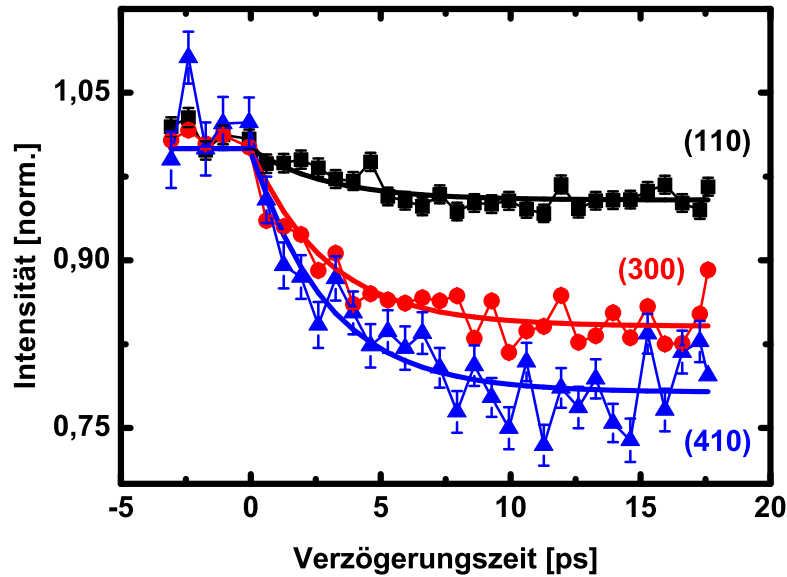


Abbildung 4.19: Zeitlicher Verlauf des Beugungssignales bei 25 nm Schichtdicke. Die durchgezogenen Linien repräsentieren einen monoexponentiellen Verlauf mit einer Zeitkonstanten von $(2.9 \pm 0.6) ps$.

der Dwayne Miller-Gruppe aus Toronto [84], die ebenfalls ein monoexponentielles Verhalten für noch dickere Filme von 30 nm Dicke beobachtet haben.

4.3.3 Schichtdickenabhängigkeit

Für die Erklärung des beobachteten, schichtdickenabhängigen Relaxationsverhaltens in Bi(001) gibt es zunächst zwei mögliche Ansätze.

Zum ersten kann es sich bei der Beobachtung um ein messtechnisches Artefakt handeln. Bedingt durch geringfügig inhomogene Anregung kann elektronische Diffusion zu einer Verfälschung der Messgröße führen. Der Energietransfer vom elektronischen System zum Gitter überlagert sich diesem Effekt der Diffusion, was zu einer Verschmierung der zeitlichen Auflösung führen. Allerdings ist dieser Ansatz zweifelhaft,

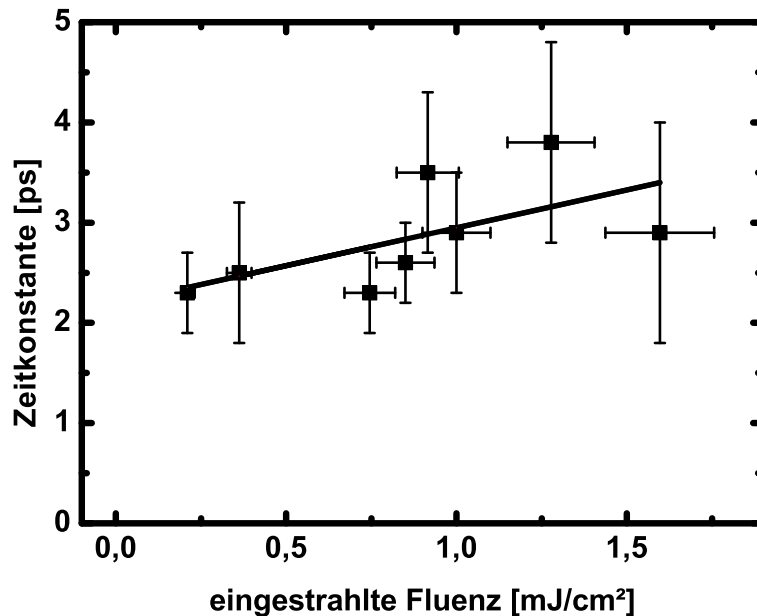


Abbildung 4.20: Fluenzabhängigkeit der Zeitkonstante (25 nm Schichtdicke).

da diese mögliche Verschmierung nahezu „sprunghaft“ bei einer Schichtdicke von 25 nm auftritt während er bei einer geringfügig dünneren Schicht von 22 nm Dicke nicht beobachtet werden konnte.

Die optischen Eindringtiefen in Wismut betragen rund 25.1 nm für 400 nm und 31.8 nm für 800 nm [93] und sollten somit eine ausreichend homogene Anregung garantieren. Tatsächlich besitzen die Ladungsträger in Wismut eine ballistische Geschwindigkeit von rund $6 \cdot 10^5 \frac{m}{s}$ [85], so dass ballistischer Elektronentransport durch den gesamten Film auf der Zeitskala einiger 10 Femtosekunden stattfindet. Die ballistische Reichweite für Elektronen im energetischen Bereich um 1 eV wurde in Bi(001) zu 16 nm bestimmt [86]. Aufgrund dieser geringen Inhomogenität der angeregten Ladungsträgerdichte müsste der hieraus resultierende Effekt sehr gering sein und ist somit schwer verträglich mit dem experimentell ermittelten Verhältnis der beiden beteiligten Prozesse (ca. 1:1).

Nimmt man tatsächlich an, dass es sich bei den beobachteten Effekten um ein schichtdickenabhängiges Verhalten handelt, gilt es, diese Vermutung zu konkretisieren. Offensichtlich gewinnt mit dünneren Schichten der Einfluss der Oberfläche auf das kumulative Verhalten des gesamten Filmes an Einfluss. Zudem ist Bi(001) ein optimaler Kandidat zur Beobachtung von sogenannten Quanteneinschlusseffekten (**Q**uantum **S**ize **E**ffects).

In Wismut-Filmen, die in (001)-Richtung gewachsen sind, haben die Ladungsträger eine geringe Fermi-Energie und eine kleine effektive Masse und daher eine verhältnismässig große de-Broglie-Wellenlänge von rund 120 Ångstrom [88].

Hieraus resultierend wurde für dünne Wismut-Schichten ein Halbmetall-Halbleiter-Übergang unterhalb einer kritischen Schichtdicke von 23-32 nm vorhergesagt [89, 90].

Erste Messungen der elektrischen Leitfähigkeit solcher dünnen Schichten waren jedoch leider nicht in der Lage, diesen Übergang zu beobachten [91, 92]. Als Ursache wurde hier der starke Einfluss von Oberflächenzuständen auf die Transporteigenschaften genannt. Unter Berücksichtigung dieser Effekte berichteten Hoffmann und Mitarbeiter [94] von der Beobachtung eines Übergangs bei einer kritischen Schichtdicke von 32 nm. Die Interpretation ihrer Messdaten war jedoch nicht eindeutig und wurde von Chu [95] angezweifelt und anders interpretiert. Bis heute scheint dieser Übergang also nicht eindeutig nachgewiesen zu sein. Ob und wie sich ein solcher

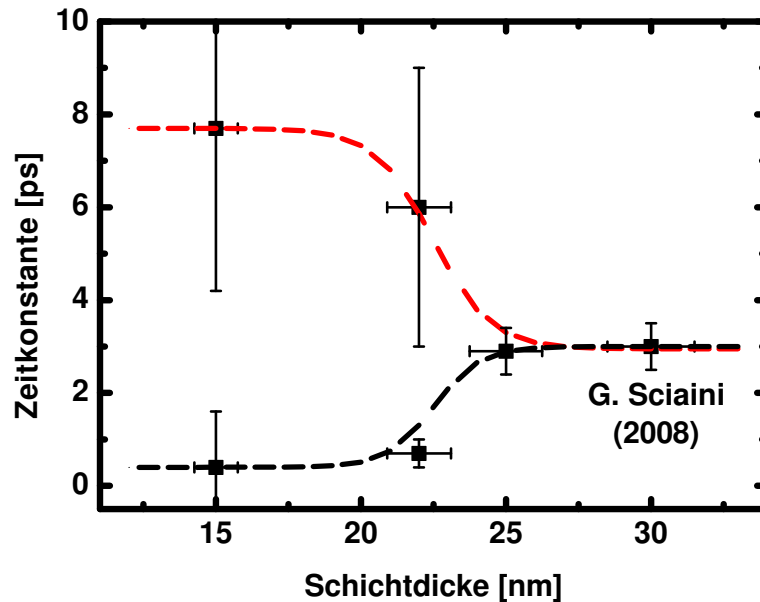


Abbildung 4.21: Übersicht der in dieser Arbeit ermittelten Zeitkonstanten in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Die Anregungsfluenz betrug jeweils $0.9\text{-}1.0 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$. Die Messungen an 30 nm Filmen wurde von G. Sciaini (Toronto) durchgeführt [84].

Übergang auf die Kopplung zwischen dem elektronischen und dem phononischen System auswirkt, kann nur durch detaillierte Messungen der Bandstruktur geklärt werden. Es liegt allerdings nahe, dass solche massiven Änderungen der elektronischen Struktur auch die Elektron-Phonon-Kopplung beeinflussen.

Ein weiterer, in Materialien wie Antimon (Sb), Tellur (Te) und auch Wismut auftretender Effekt ist die displazive Anregung optischer Phononen. Durch die optische Anregung verbiegen sich hier die elektronischen Potentialflächen derart, dass sich die Gleichgewichtslagen der Atome „quasi-instantan“ verändern. Dies führt zu kohärenten Schwingungen der Atome innerhalb der Einheitszelle, die durch den displaziven Mechanismus zum Anregungszeitpunkt maximal ausgelenkt sind.

Eine solche Anregung des optischen A_{1g} -Phonons konnte in Wismut direkt mit Hilfe zeitaufgelöster Röntgenbeugung [96, 97] und auch indirekt mit Hilfe zahlreicher optischer Messungen (siehe beispielsweise [98, 99]) beobachtet werden.

In der in dieser Arbeit dargestellten Geometrie war die direkte Beobachtung dieses Phonons allerdings nicht möglich¹. Entsprechende Experimente in alternativen Geometrien sind geplant (siehe Abschnitt 5.2.3).

Eine mögliche Erklärung des beobachteten, biexponentiellen Verhaltens ist die Kombination aus Zerfall eben dieses optischen Phonons in akustische Phononen und „direkte“ Kopplung des elektronischen Systems an das Gitter. Nach optischer Anregung zerfällt das angeregte optische Phonon innerhalb von einigen hundert Femtosekunden bis zu einigen Pikosekunde [100, 101]. Der Zerfall der optischen Phononen führt zu akustischen Phononen [103], die einen Beitrag zum Debye-Waller-Effekt liefern. Bei der Zusammenwirkung dieses Effektes mit der direkten Kopplung an das Gittersystem könnte sich ein Aufheizverhalten mit zwei verschiedenen Zeitkonstanten ergeben.

Nimmt man an, dass jedes absorbierte Photon der Anregungsimpulse einen angeregten Ladungsträger produziert, ergibt sich unter der Annahme eines ungedämpften, harmonischen Oszillators und der in [102] aus DFT-Rechnungen ermittelten Schwingungsparameter, dass rund 20 Prozent der im Film deponierten Energie sich im A_{1g} -Phonon wiederfinden. Es befindet sich also durchaus genug Energie in diesem Phonon, um einen merklichen Beitrag zur Gitterheizung zu liefern. Auch bei diesem Erklärungsansatz stellt sich allerdings die Frage, warum für dickere Schichten keine unterschiedlichen Zeitkonstanten beobachtet werden konnten.

Ogleich auf dem ersten Blick nicht klar ist, wie die in dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse in diesen Rahmen einzufügen sind, zeigen die vorangegangenen Zitate, dass das Transportverhalten und die damit verbundene elektronische Struktur in Wismut und deren Schichtdickenabhängigkeit keineswegs verstanden sind. Offensicht-

¹Das Phonon beeinflusst nur Reflexe mit $l \neq 0$, welcher bei Einstrahlung in die (001)-Richtung nicht sichtbar sind.

lich scheinen sich schichtdickenabhängig starke Veränderungen der elektronischen Struktur einzustellen, die zwangsläufig auch das Verhalten der Gitteraufheizung beeinflussen müssen. Zudem kann die Präsenz und der nachfolgende Zerfall optisch angeregter, kohärenter Phononen einen zusätzlichen Beitrag zur Gitterheizung liefern. Elektronenbeugungsexperimente, bei denen die direkte Beobachtung dieses Phonons möglich sind, befinden sich zur Zeit im Aufbau. Die technische Umsetzung der veränderten Geometrie bedarf hier einiger experimenteller Modifikationen, die im Anhang im Detail erläutert werden.

4.4 Thermisch induzierte Änderungen der Streuquerschnitte

Wie in den vorangegangenen Abschnitten angeführt wurde, unterliegt die Beugungsintensität der verschiedenen Ordnungen nach optischer Anregung nicht nur dem Debye-Waller-Effekt, sondern es gibt noch einen weiteren, ordnungsunabhängigen Effekt. Abbildung 4.22 zeigt die bereits in Abschnitt 4.1.2 gezeigten asymptotischen Intensitäten aus den zeitaufgelösten Messungen an Gold. Während in den vorangegangenen Betrachtungen die Geradensteigung zu jedem Verzögerungszeitpunkt ausgewertet wurde, um den Debye-Waller-Effekt und somit die Gittertemperatur aus den experimentellen Daten zu extrahieren, liefert der beobachtete Achsenabschnitt einen zusätzlichen Beitrag zum Einbruch der Beugungsintensität, den es zu verstehen gilt.

Eine Vermutung ist, dass sich - bedingt durch die optische Anregung - die elastischen oder inelastischen Streuquerschnitte ändern. Dies hat entweder eine Änderung der Filmtransmission durch Erhöhung inelastischer Streuquerschnitte oder eine Absenkung der Beugungseffizienz durch Abnahme der elastischen Streuquerschnitte zur Folge. Tatsächlich wurde eine temperaturabhängige Transmission dünner Schichten für Elektronen mit 30 keV kinetischer Energie bereits 1964 von Boersch und

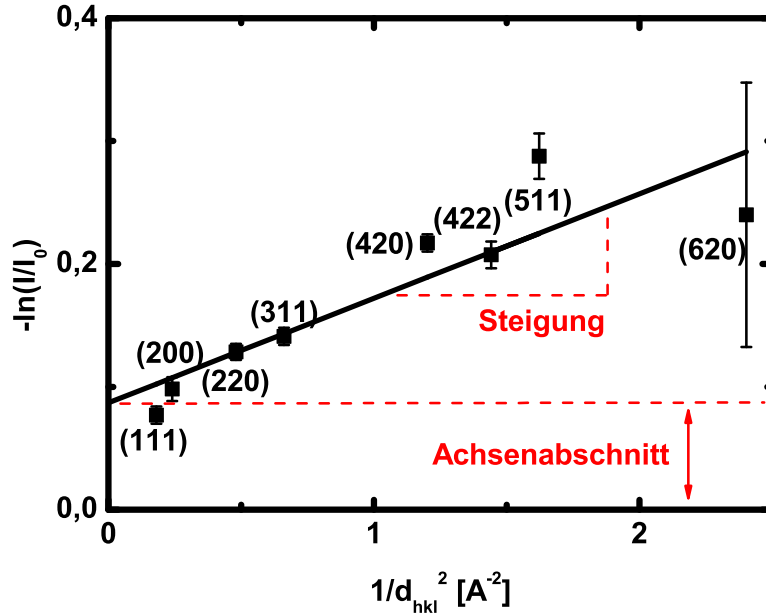


Abbildung 4.22: Semilogarithmische Darstellung des Gesamteinbruchs der Intensität aller beobachteter Beugungsordnungen (Gold). Der lineare Ausgleich zeigt den Verlauf gemäß des Debye-Waller Gesetzes.

Mitarbeitern untersucht [81]. Die Autoren fanden experimentell für die temperaturabhängige Transmission $\tau = \frac{I(T_2)}{I(T_1)}$ den empirischen Zusammenhang

$$\tau = e^{-b\Delta TD}, \quad (4.9)$$

wobei $\Delta T = T_2 - T_1$ den Temperaturunterschied, D die Filmdicke und b einen materialabhängigen Parameter bezeichnen.

Als mögliche Erklärung geben die Autoren an, dass der Exponent gerade dem eines Streuvorganges gemäß $bTD = N\sigma(T)D$ entspricht, wobei N die Atomdichte und $\sigma(T)$ den temperaturabhängigen Wirkungsquerschnitt des Prozesses bezeichnet. Dieser Querschnitt $\sigma(T)$ lässt sich als effektive Wirkungsfläche $\sigma(T) = \pi r(T)^2$ interpretieren, wobei der Wirkungsradius $r(T)$ sich durch das thermisch bedingte

mittlere Auslenkungsquadrat $\langle u^2 \rangle$ nähern lässt²:

$$r(T)^2 \approx \langle u^2 \rangle = \frac{3\hbar^2}{k_B m_{at} \Theta_D^2} T \quad (4.10)$$

Diese Annahme wird von den Autoren nicht weiter begründet. Für den materialabhängigen Parameter b ergibt sich somit der Ausdruck

$$b_{theo} = \frac{3\hbar^2}{\pi k_b} \frac{\varrho}{m_{at}^2 \Theta_D^2}, \quad (4.11)$$

wobei $\varrho [kg/m^3]$ die Massendichte bezeichnet.

Tabelle 4.5 zeigt die in dieser Arbeit experimentell ermittelten Parameter b gegen die theoretischen Werte nach Gleichung 4.11 auf. Die verhältnismässig großen Fehler in der Bestimmung von b (rund 50 %) ergeben sich aus den Fehlern der Temperaturbestimmung, der Schichtdicke und der Transmission. Trotz der verhältnismässig einfachen - und nicht weiter begründeten - Modellannahmen liegen die experimentell ermittelten Werte in der vorhergesagten Größenordnung.

Element	D [nm]	ΔT [K]	τ [%]	b_{exp} [1/cmK]	b_{theo} [1/cmK]
Au	20 ± 2	80 ± 11	91.6 ± 2.1	545 ± 270	503
Cu	20 ± 2	105 ± 20	97.7 ± 1.3	110 ± 94	517
Ag	20 ± 2	31 ± 9	96.1 ± 0.7	647 ± 364	490
Bi	$(15..25) \pm 2$	gemittelt	gemittelt	249 ± 127	435

Tabelle 4.5: Auflistung der experimentell und theoretisch ermittelten Parameter b . Die Werte für Wismut ergeben sich aus der Mittelung von Messungen an verschiedenen Schichtdicken.

²Man beachte, dass in dieser Herleitung lediglich die Projektion von $\langle u^2 \rangle$ auf die Fläche senkrecht zur streuenden Netzebene betrachtet wird. Für das mittlere Auslenkungsquadrat ergibt sich somit ein unterschiedlicher Vorfaktor gegenüber dem bisher verwendeten Ausdruck.

Mit aufgeführt sind bisher nicht dargestellte Messungen an 20 nm polykristallinen Ag-Filmen. In diesen Messungen war der Signaleinbruch beinahe ausschließlich durch den oben aufgeführten Effekt bestimmt. Alle beobachteten Beugungsordnungen brachen nach optischer Anregung um beinahe demselben prozentualen Anteil ein. An diesem Beispiel zeigt sich, dass eine Vernachlässigung dieses Effektes (bspw. durch die Betrachtung von nur einer Beugungsordnung) zu einer vollkommen falschen Interpretation der Ergebnisse führen kann. Erst durch die simultane Beobachtung mehrerer Beugungsordnungen lässt sich dieser Effekt tatsächlich separieren.

Die in Tabelle 4.5 gezeigten Werte betrachten nur den Zustand vor und nach optischer Anregung und sind somit statischer Natur. Von Interesse ist allerdings vielmehr der zeitliche Verlauf des optisch induzierten Prozesses. Zeigt sich die Zunahme des

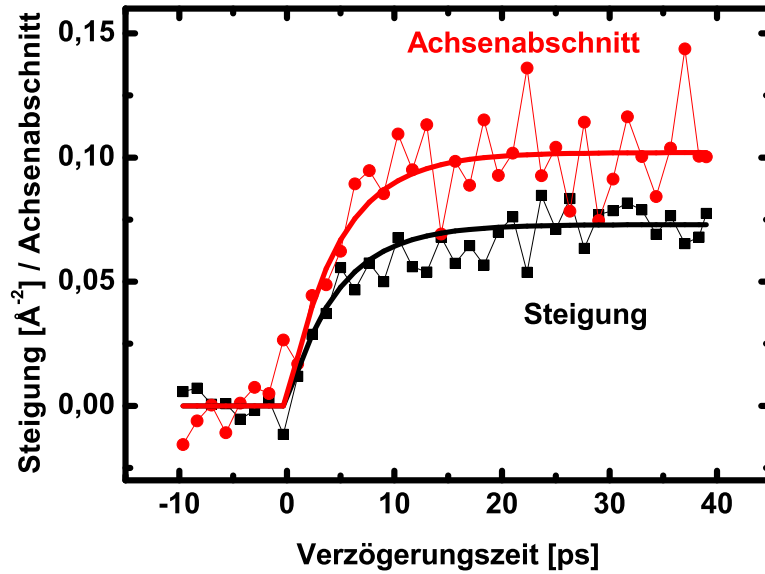


Abbildung 4.23: Zeitlicher Verlauf der Geradenparameter des semilogarithmischen Intensitätseinbruchs. Die durchgezogenen Linien repräsentieren angepasste Exponentialfunktionen mit der Zeitkonstante 4,7 ps.

Streuquerschnittes tatsächlich temperaturabhängig, so sollte der zeitliche Verlauf des Achsenabschnittes (Transmission) der selben Zeitkonstante folgen wie die Zunahme der Gittertemperatur (Steigung) nach optischer Anregung.

Abbildung 4.23 zeigt den zeitlichen Verlauf des Achsenabschnittes und der Ausgleichsgeradensteigung am Beispiel der Rohdaten der Goldmessungen (Abschnitt 4.1.2) auf. Deutlich ist zu erkennen, dass beide Kurven einen identischen zeitlichen Verlauf zeigen. Es stellt sich also quasi-instantan mit der Zunahme der Gittertemperatur eine weitere Absenkung der Beugungsintensität - neben dem Debye-Waller-Effekt - ein.

Man beachte, dass die hier dargestellten Ergebnisse lediglich die Interpolation der Messdaten für $d_{hkl} \rightarrow 0$ darstellen. In der Arbeit von I. Rajkovic [64] wurde jedoch der Einbruch der Intensität der (000)-Ordnung direkt in Beugungsexperimenten an 22 nm Bi(001)-Schichten zeitaufgelöst nachgewiesen.

Verwunderlich ist, dass dieser Effekt bisher in der Literatur bei zeitaufgelöster Messungen nicht diskutiert oder berücksichtigt worden ist. Durch die Zunahme des Querschnittes auf derselben Zeitskala wie die Gittertemperatur zeigt sich zwar im zeitlichen Bild keine signifikante Verfälschung der Daten, die Absolutintensitäten der Beugungsreflexe können jedoch durch diese Effekte durchaus verfälscht werden. Es ist somit zwingendst notwendig, diese Effekte zu berücksichtigen.

Die hier geschilderten Beobachtungen liefern einen Ausblick auf eine neue Messmethodik zur Bestimmung des zeitlichen Aufheizverhaltens. Anstatt die (schwachen) Beugungsreflexe zeitaufgelöst zu beobachten, könnte es ausreichen, den zeitlichen Verlauf der Filmtransmission nach optischer Anregung zu verfolgen. Eine solche Messung würde experimentell einfacher zu realisieren sein und eine weitaus höherer Messgenauigkeit erlauben (siehe Abschnitt 5.2.2).

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit sind zeitaufgelöste Elektronenbeugungsexperimente an dünnen Metall- und Bi-Filmen durchgeführt worden. Die anhand des Debye-Waller-Effektes bestimmte Gitteraufheizung erfolgt in den betrachteten Metallfilmen in 1 ps (Cu) und 5 ps (Au). Die experimentellen Daten zeigen sich im Rahmen des Zwei-Temperatur-Modelles in guter Übereinstimmung mit vollkommen unabhängigen Messungen des zeitlichen Verlaufs der Elektronentemperatur nach optischer Anregung.

Bei den Messungen an Bi-Filmen konnte ein Aufheizverhalten auf zwei Zeitskalen beobachtet werden. Dieses Verhalten ist schichtdickenabhängig und konnte für dicke Schichten nicht mehr beobachtet werden. Die Ergebnisse befinden sich in Übereinstimmung mit Messungen der Dwayne-Miller-Gruppe (Toronto), die für dicke Schichten ebenfalls nur ein monoexponentielles Verhalten beobachtet haben. Eine endgültige Erklärung für dieses Verhalten liegt noch nicht vor. Weiterführende Experimente zur Klärung dieses Verhaltens sind bereits geplant und die experimentellen Voraussetzungen hierfür im Rahmen dieser Arbeit geschaffen worden.

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

5.1 Zusammenfassung der Resultate

Im Rahmen dieser Arbeit ist in intensiver Zusammenarbeit mit Ivan Rajkovic [64] ein Elektronenbeugungsexperimente aufgebaut und - im Rahmen der experimentellen Möglichkeiten - hinsichtlich Genauigkeit und Zeitauflösung optimiert worden. Dieses Experiment ist das einzige zur Zeit vorhandene Elektronenbeugungsexperiment mit Sub-ps zeitlicher Auflösung außerhalb des amerikanischen Kontinents. Die verbleibenden Grenzen und Problematiken dieses Aufbaus sind erkannt und beim Bau und der Planung eines zusätzlichen, verbesserten Aufbaus berücksichtigt worden. Zur Zeit der Niederschrift dieser Arbeit befindet sich dieser Aufbau kurz vor der Fertigstellung. Zahlreiche im Rahmen dieser Arbeit gelöste Probleme wie die Entwicklung einer geeigneter Meßsoftware oder Vorgehensweise zur Bestimmung der optimalen experimentellen Parameter sind erfolgreich gelöst worden und bilden auch für folgende Experimente eine solide Grundlage.

Zeitaufgelöste Experimente sind an dünnen Metall- und Bi-Schichten durchgeführt worden. Durch den Debye-Waller-Effekt ließ sich erfolgreich das Aufheizverhalten in diesen Filmen nach optischer Kurzimpulsanregung beobachten. Die Beobachtung dieser Effekte erforderte hohe Anforderungen an die Stabilität der Elektronenquelle

und des gesamten Experimentes, welche durch zahlreiche Verbesserungen und Optimierungen des in [64] dargestellten Aufbaus erreicht werden konnten. So konnten in Kupfer Intensitätsänderungen von nur einigen wenigen Prozent beobachtet werden - eine Genauigkeit, die unter Berücksichtigung der geringen Anzahl abfragender Elektronen pro Impuls durchaus nahe an der Grenze des statistisch Möglichen liegt. Meines Wissens nach stellen diese Messungen die ersten ihrer Art dar und fügen sich in eine Reihe von Experimenten ein, die im Zeitraum von einigen Jahren erfolgreich verschiedenste Effekte in Festkörpern und an Oberflächen nach optischer Anregung mit Hilfe der zeitaufgelösten Elektronenbeugung beobachtet haben.

Die an metallischen Filmen durchgeführten Experimente zeigen ein zeitlich näherungsweise exponentielles Aufheizverhalten innerhalb von 1 ps (Cu) bzw. 5 ps (Au). Die Ergebnisse lassen sich im Rahmen des Zwei-Temperatur-Modelles direkt mit Messungen an dem elektronischen System vergleichen und zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit dem von dem Modell vorhergesagten Verhalten. Obwohl dieses Modell keine detaillierten Auskünfte über die zugrunde liegenden Wechselwirkungsprozesse zwischen elektronischem und phononischem System liefert lässt sich das beobachtete Verhalten auf makroskopischer Skala erklären und hinreichend gut analytisch beschreiben. Eine Änderung der Anregungsbedingungen zeigte in beiden Metallen keine signifikante Änderung des zeitlichen Verhaltens.

Die Messungen an dünnen Wismut-Schichten zeigten überraschende Ergebnisse. Die Aufheizung des Gittersystems erfolgt hier auf zwei Zeitskalen. Das Gittersystem heizt zunächst auf einer kurzen Zeitskala unter einer Pikosekunde rasch auf, gefolgt von einem weiteren Heizmechanismus auf der Zeitskala von 5 ps. Keine signifikante Abhängigkeit dieses Verhaltens von der Anregungsfluenz oder -wellenlänge konnte in den hier durchgeführten Messungen festgestellt werden. Deutliche Änderungen zeigten sich jedoch bei Änderung der Schichtdicke. So wurde bei dicken Schichten lediglich ein einfacher exponentieller Verlauf beobachtet. Im Rahmen die-

ser Arbeit konnte die Ursache für dieses Verhalten nicht eindeutig geklärt werden. Unabhängige theoretische Vorhersagen und Messungen deuten jedoch auf eine starke Änderung der elektronischen Struktur von Wismut mit abnehmender Schichtdicke hin. Solche Änderungen könne natürlich auch Änderungen des Kopplungsverhaltens zwischen elektronischem und phononischem System mit sich führen. Ebenso könnte der Zerfall des optischen A_{1g} -Phonons in akustische Phononen zur Aufheizung des Gittersystems auf der kurzen Zeitskala beitragen. Warum dieser Zerfall jedoch schichtdickenabhängig ist, kann an dieser Stelle nicht erklärt werden. Eine direkte Beobachtung der optischen Phononen war aufgrund der experimentellen Geometrie leider nicht möglich. Diese Experimente sind jedoch geplant und bedürfen der Anwendung einiger experimenteller „Tricks“, die im nachfolgenden Abschnitt erklärt werden. Der Grundstein zu diesen Experimenten wurde im Rahmen dieser Arbeit gelegt.

Es wurde gezeigt, dass sich die Gitteraufheizung nach optischer Kurzimpulsanregung durch den Debye-Waller-Effekt direkt beobachten lässt. Diese Möglichkeit ergänzt optischen Messungen des Verlaufes der Temperatur des elektronischen Systems. Die neu entwickelte und optimierte Methode der zeitaufgelösten Elektronenbeugung erhöht den Anwendungsbereich räumlich hochauflösender Messmethoden auf verschiedenste Probenmaterialien und -morphologien, die zeitaufgelöster Röntgenbeugung aufgrund der unterschiedlichen Eindringtiefen der beteiligten Strahlungsformen verwahrt bleiben. Diese beiden Methoden können als komplementär betrachtet werden und liefern in Kombination eine Vielzahl an Möglichkeiten zur Beobachtung ultraschneller Prozesse mit atomarer räumlicher Auflösung.

5.2 Ausblick

5.2.1 Verbesserung der Zeitauflösung in TED

Der im Rahmen dieser Arbeit verwendete experimentelle Aufbau liefert mit einer zeitlichen Auflösung von rund 800 fs zwar die Möglichkeit zur Beobachtung ultraschneller Gitterdynamik, stellt jedoch keineswegs die Grenze des experimentell Möglichen dar.

Die in Abschnitt 2.3 aufgeführten Verbreiterungsmechanismen ultrakurzer Elektronenimpulse lassen sich durch verhältnismässig einfache Maßnahmen weiter minimieren. Zur Zeit der Niederschrift dieser Arbeit befindet sich eine weitere Elektronenquelle und eine neue Experimentierkammer im Aufbau, in der die entsprechenden Maßnahmen zur weiteren Erhöhung der zeitlichen Auflösung getroffen wurden.

Die Quelle wird Beschleunigungsspannungen bis zu 60 kV benutzen, um Raumladungseffekte weiter zu minimieren. Hierzu werden auch sämtliche Abstände zwischen den einzelnen Komponenten sowie deren Größe weiter minimiert. Ebenso wird versucht, durch den Einsatz einer monolithischen Photokathode aus Quarzglas die Extraktionsfeldstärken weiter zu erhöhen. Als Photokathode soll eine dünne Goldschicht dienen, deren Photoemissionsspektrum eine schmalere Energieverteilung liefert als die bisher verwendeten Silberfilme [82]. Die für diesen Aufbau zu erwartende Zeitauflösung wird unterhalb von 250 fs liegen.

Eine genauere Probenhalterpositionierung wird in Zukunft auch destruktive Messungen, bei denen das Probenmaterial systematisch abgerastert werden muss, ermöglichen. Mit solchen Messungen können bspw. optisch induzierte Fest-Flüssig-Phasenübergänge zeitaufgelöst studiert werden.

Viele im Rahmen dieser Arbeit erworbenen Erkenntnisse können dazu benutzt werden, Problematiken im Vorhinein zu erkennen und beim Aufbau dieses neuen Experimentes zu berücksichtigen. So werden beispielsweise optische Laufwege verkürzt, um den Einfluss von Strahllageschwankungen des Lasersystems weiter zu minimieren.

5.2.2 Zeitaufgelöste Transmissionsmessungen

Wie in Abschnitt 4.4 dargestellt wurde, beobachtet man nach optischer Anregung von Metallfilmen eine Abnahme der Intensität der transmittierten (000)-Ordnung. Dieser Einbruch findet auf der selben Zeitskala wie die Aufheizung des Gittersystems statt. Hieraus ergibt sich möglicherweise ein interessanter Ausblick für zukünftige Experimente zur Bestimmung des Aufheizverhaltens. Bestätigt sich das von Boersch und Mitarbeitern [81] beobachtete Verhalten auch für kurze Zeitskalen, ergibt sich folgender experimenteller Ansatz zur Beobachtung der Gitteraufheizung:

Anstatt die schwachen Beugungsordnungen (hkl) zu betrachten, beobachtet man die um zwei bis drei Größenordnungen intensivere (000)-Ordnung und betrachtet deren zeitlichen Verlauf nach optischer Anregung. Die hier beobachtbaren Intensitätseinbrüche lassen zwar nicht auf die Gittertemperatur, jedoch auf die charakteristische Zeitskala für den Heizprozess schließen.

Aufgrund der hohen Intensität der (000)-Ordnung könnten solche Experimente mit weitaus schwächer geladenen (und somit kürzeren) Elektronenimpulsen durchgeführt werden. Ebenso könnte auf eine magnetische Fokussierung verzichtet werden, da kein scharfes Beugungsbild mehr erzeugt werden muss. Die Detektion des Messsignals könnte mit einem einkanaligen Detektor ohne Ortsauflösung erfolgen. Der Einsatz der rapid-scanning-Methode würde in solchen Messungen aufgrund geringerer Integrationszeiten sämtliche niederfrequenten Störeinflüsse des Messprozesses ausschalten.

Ein solches Experiment würde also die Möglichkeit liefern, mit weniger technischem Aufwand und höherer Zeitauflösung die Aufheizung des Gittersystemes verschiedener Materialien nach optischer Anregung indirekt zu beobachten.

5.2.3 Experimente in reflektiver Geometrie (RHEED)

Einer der wesentlichen Nachteile der in dieser Arbeit beschriebenen experimentellen Anordnung ist die Beschränkung des Probenmaterials auf dünne Filme. So ist es nicht möglich, solch dünne Filme aus beliebigen Materialien mit wohldefinierten kristallinen Orientierungen herzustellen. Ein konkretes Beispiel stellen hier die epitaktisch gewachsenen Bi-Filme dar, bei denen durch den Einfall in die (001)-Richtung das optische A_{1g} -Phonon nicht beobachtet werden kann. Eine naheliegende Lösung dieses Problem ist die Variation des Einfallswinkels der Elektronenimpulse auf das Probenmaterial. Bestrahlt man die Bi-Filme unter einem anderen Winkel wird die Bragg-Bedingung auch für Reflexe mit $l \neq 0$ unter kleinen Beugungswinkeln erfüllt. Abbildung 5.1 vergleicht die Beugungsbilder für senkrechte Einfall und Einfall unter einem Winkel von 20° .

Ein hiermit verbundenes Problem ist der Verlust an zeitlicher Auflösung durch den in Abschnitt 3.6 dargestellten Effekt des „velocity mismatch“. Treffen die Elektronen- und optischen Anregimpulse auf das Probenmaterial, so ergibt sich eine zusätzliche zeitliche Verschmierung durch die unterschiedlichen Geschwindigkeiten von Elektronen und Photonen. Dieses Problem ist insbesondere in reflektiver experimenteller Geometrie (RHEED) von Bedeutung, wo bei einem Einfallswinkel der Elektronen von nur einigen Grad gearbeitet wird. Diese Geometrie erlaubt es, aufgrund der geringeren effektiven Eindringtiefe der Elektronen oberflächenempfindlich zu arbeiten.

Hier ergeben sich ganz neue Möglichkeiten für die Bereitstellung des Probenmaterials, da verschiedenste Materialien auf beliebig dicke Substrate aufgebracht werden können. Eine weitere Möglichkeit ist die Untersuchung nanostrukturierter Oberflä-

chen in einer RHEED-artigen, allerdings durchstrahlenden Geometrie. Alle diese Möglichkeiten erweitern die Palette des verwendbaren Probenmaterials ungemein, führen allerdings zum velocity-mismatch.

Eine mögliche Lösung dieses Problems ist die Anwendung sogenannter schräggestellter Intensitätsfronten (**tilted pulse fronts**). Durch den Einsatz winkeldispersiver optischer Elemente werden die Intensitätsfronten der optischen Anregungsimpulse verkippt, so das an jedem Ort auf der Probe Elektronen und Photonen zum selben Zeitpunkt auf das Probenmaterial einfallen. Im Rahmen dieser Arbeit ist der Grundstein für diese Kompensationsmöglichkeit gelegt worden. Eine entsprechend vakuumtaugliche Elektronenquelle mit Fokussierung und eine optische Einheit zur Schrägstellung ist entwickelt worden. Die Details dieser Komponenten werden in Anhang A erklärt.

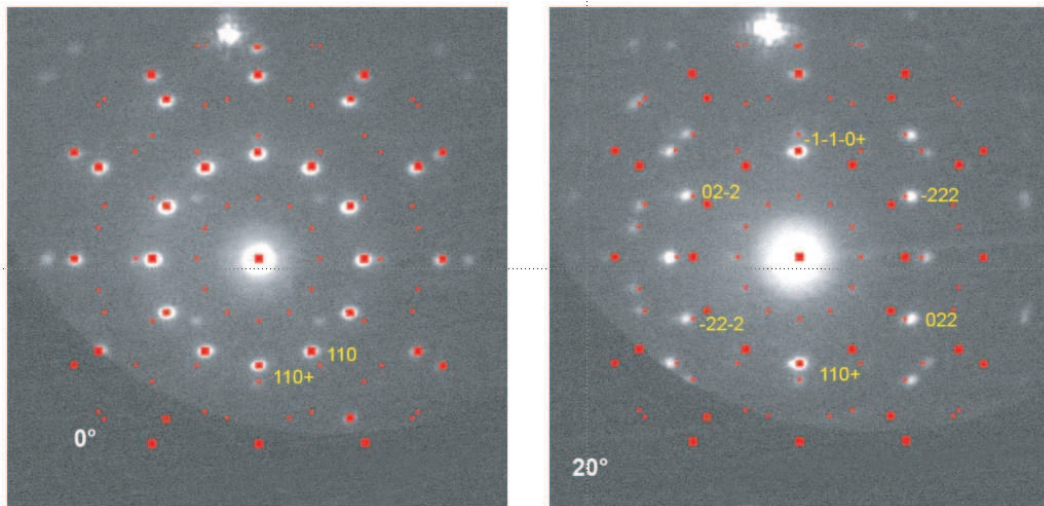


Abbildung 5.1: Vergleich der Beugungsbilder bei senkrechtem Einfall (links) und Einfall unter einem Winkel von 20° zur Probennormalen. Die roten Punkte zeigen die durch D von der Linde berechnete Lage der Reflexe gemäß der Laue-Gleichung.

Anhang A

Experimente in reflektiver Geometrie (RHEED)

Im Rahmen dieser Arbeit sind erste Schritte zur Vermeidung der mit der reflektiven Geometrie eingehenden Einbußen der Zeitauflösung gemacht worden. Die Zeitauflösung in solchen Experimenten ist durch den velocity-mismatch begrenzt. In den nachfolgenden Abschnitten wird die Problematik kurz erklärt, eine theoretische Einführung in die Schrägstellung optischer Intensitätsfronten gegeben und erste Experimente zum optischen Nachweis vorgestellt.

A.1 Velocity mismatch

Treffen die optischen Anregeimpulse und die Elektronen-Abfrageimpulse unter schrägen Winkeln auf das zu untersuchende Probenmaterial, so ergibt sich durch die unterschiedlichen Geschwindigkeiten der beiden Impulse eine Verschmierung der zeitlichen Auflösung. Hier wird speziell der Effekt für die oberflächensensitive Beugung in RHEED-Geometrie diskutiert.

Unter der Annahme, dass die optischen Anregimpulse senkrecht auf das Probenmaterial einfallen, ergibt sich die zeitliche Verschmierung durch die unterschiedlichen Ankunftszeiten von Elektronen und Photonen zu

$$\Delta t_{vmm} = \frac{d \cos(\Theta)}{v_e} \quad (\text{A.1})$$

wobei d die abgefragte Probenbreite, v_e die Elektronengeschwindigkeit und Θ den Einfallswinkel der Elektronen (gemessen gegen die Oberfläche) auf das Probenmaterial bezeichnen. Für Elektronen mit der kinetischen Energie von 30 keV ($v_e \approx \frac{c}{3}$) beträgt diese Verschmierung bei einem Einfallswinkel von 5 Grad rund 10 ps pro Millimeter Probenbreite.

Zur Kompensation dieses Effektes bietet es sich an, die Intensitätsfront der optischen Anregungsimpulse gegenüber deren Phasenfront so zu verkippen, dass beide Impulse an jedem Ort auf der Probe zum selben Zeitpunkt auftreffen. Diese zur Kompensation notwendige Schrägstellung γ berechnet sich zu

$$\tan(\gamma) = \frac{c}{v_e} \cos(\theta), \quad (\text{A.2})$$

wobei c die Lichtgeschwindigkeit bezeichnet. Für die oben genannten Parameter ergibt sich bspw. eine notwendige Schrägstellung von 71.5° .

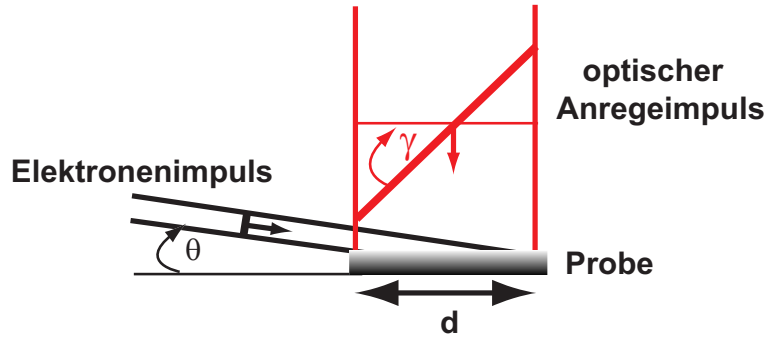


Abbildung A.1: Kompensation des velocity mismatch durch schräggestellte Impulsfronten.

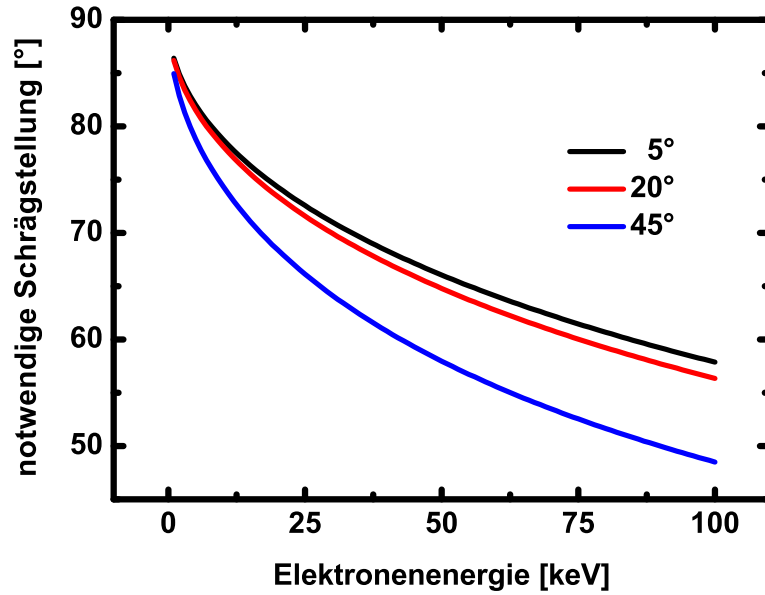


Abbildung A.2: Notwendige Schrägstellung der optischen Intensitätsfront in Abhängigkeit von der kinetischen Elektronenenergie für verschiedene Einfallswinkel θ .

Eine solche Schrägstellung lässt sich durch den Einsatz winkeldispersiver optischer Elemente realisieren [104, 105, 106]. Details hierzu werden in dem anschließenden Abschnitt erläutert und diskutiert.

A.2 Schräggestellte Intensitätsfronten

Trifft ein Bündel von Strahlen auf ein optisches Element mit der Winkeldispersion $\frac{d\Theta}{d\lambda}$, so ergibt sich die Schrägstellung γ der Impuls- gegenüber der Phasenfront zu

$$\tan(\gamma) = -\lambda \frac{d\Theta}{d\lambda} \quad (\text{A.3})$$

wobei λ die Wellenlänge bezeichnet. Dies lässt sich leicht anhand des Fermat'schen Prinzips und der geometrischen Strahlkonstruktion an einem Prisma einsehen [104]. Ebenso lässt sich dieser Effekt natürlich auch durch eine umfangreichere Rechnung im Wellenbild verstehen.

Die für die Kompensation des velocity mismatches großen notwendigen Schrägstellungswinkel können nur durch hochdispersive Elemente wie bspw. optische Reflexionsgitter erreicht werden. Die Winkeldispersion eines Reflexionsgitters mit der Linienzahl g^{-1} [1/m] lässt sich durch die Gittergleichung $m\lambda = g(\sin(\Theta_e) - \sin(\Theta_o))$ berechnen und ergibt sich für $m=1$ zu

$$\frac{d\Theta_o}{d\lambda} = -\frac{1}{g\cos(\Theta_o)}. \quad (\text{A.4})$$

$\Theta_{e/o}$ bezeichnet hier Einfalls- und Ausfallswinkel (gemessen von der Oberflächennormalen) des Gitters. Die durch ein solches Gitter erzeugte Schrägstellung ergibt sich somit zu

$$\tan(\gamma) = \frac{\lambda}{g}(\cos(\Theta_o))^{-1} \quad (\text{A.5})$$

und hängt neben dem Verhältnis Wellenlänge zu Strichbreite g auch von dem Reflexionswinkel Θ_o ab. Die Reflexionswinkel berechnen sich aus der Gittergleichung und hängen somit ihrerseits von der genauen experimentellen Geometrie und der Strichbreite ab.

Für die Erzeugung ultrakurzer Impulse mit schräggestellter Intensitätsfront muss ein weiterer, wichtiger Effekt berücksichtigt werden. Ultrakurze Impulse besitzen

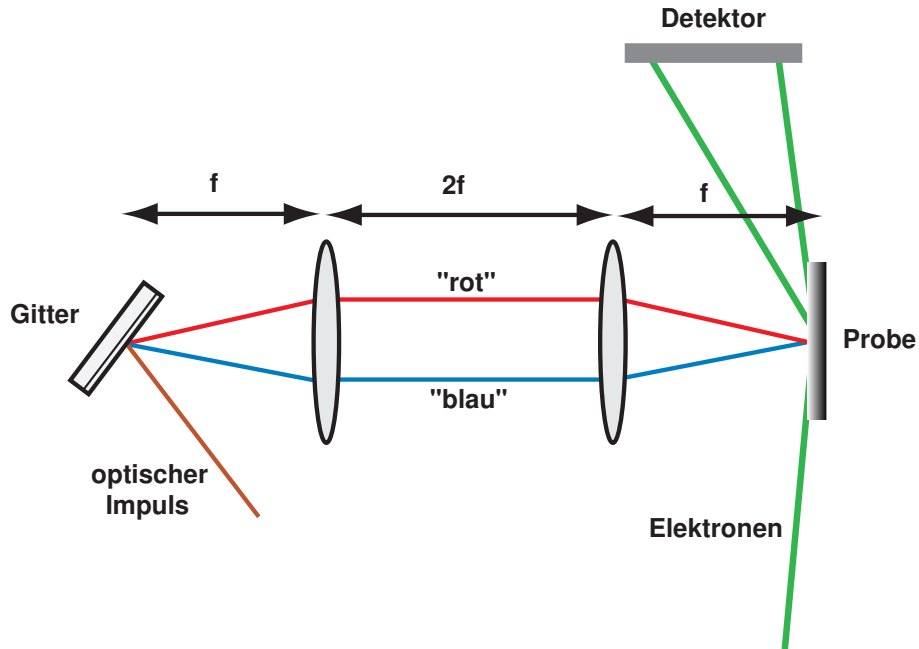


Abbildung A.3: Experimentelle Realisierung der dispersionsfreien Verzögerungsstrecke.

eine endliche spektrale Breite $\Delta\omega$, die durch das Impulsdauer-Bandbreite-Produkt abgeschätzt werden kann. Für Impulse mit zeitlich Gauss'schem Profil gilt

$$\Delta t_p \cdot \Delta\omega \geq 4\ln(2) \approx 2.8 \quad (\text{A.6})$$

wobei Δt_p und $\Delta\omega$ die vollen Halbwertsbreiten der Verteilungen bezeichnen. Ein bandbreitenbegrenzter Impuls mit $\Delta t_p = 50$ fs Dauer und der Zentralwellenlänge $\lambda_0 = 800$ nm besitzt somit eine spektrale Breite $\Delta\lambda \approx 19$ nm. Ein solcher Impuls würde bei Einfall auf ein hochwinkeldispersives Element in verschiedene Beugungsrichtungen reflektiert werden und räumlich auseinanderlaufen.

Dieser Effekt kann durch die Verwendung einer sogenannten dispersionsfreien Verzögerungsstrecke (zero dispersion delay line) kompensiert werden. Eine solche Anordnung gleicht einer optischen 4f-Abbildung und kann somit als Abbildung der Gitteroberfläche auf die Probe verstanden werden. Es kann gezeigt werden, dass innerhalb einer solchen Anordnung sämtliche spektralen Komponenten der Impulse

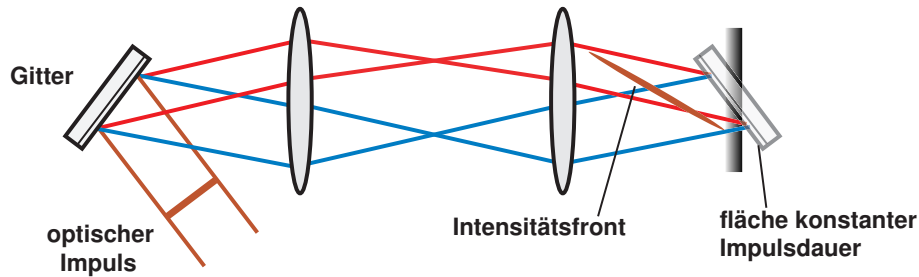


Abbildung A.4: Zur Lage der Intensitätsfront und Fläche konstanter Impulsdauer für räumlich ausgedehnte Impulse.

den selben optischen Weg zurücklegen. Die Dispersion der vom Gitter reflektierten Impulse wird daher vollkommen kompensiert. Das Resultat ist ein ultrakurzer Impuls mit schräggestellter Intensitätsfront.

Bei der Anwendung einer solchen Verzögerungsstrecke ergibt sich jedoch praktisch ein weiteres Problem. Die Impulse mit der endlichen räumlichen Strahlbreite fallen unter nicht lotrechten Winkeln auf das Beugungsgitter, welches seinerseits verkippt gegenüber der Reflexionsrichtung der Impulse ist. Die exakte Rekompensation der Impulse findet jedoch in der Ebene statt, die der optisch abgebildeten Gitteroberfläche (spiegelverkehrt) entspricht. Diese Ebene (Die Fläche konstanter Impulsdauer) ist sowohl zu der Probenoberfläche als auch zu der Intensitätsfront (Fläche konstanter Intensität) verkippt (Abbildung A.4). Daher liegt hier nahe, die Probenoberfläche genau in diese Ebene zu legen. Hierfür sind dann allerdings weitaus größere Schrägstellungswinkel der Intensitätsfront notwendig. Der experimentell am einfachsten zu realisierende Fall ist, wenn die Impulse (Phasenfronten) senkrecht auf die Probe einfallen, wie in Abbildung A.3 dargestellt.

Die exakte Rekompensation der Impulse ist in dieser Anordnung daher nur für die Punkt-zu-Punkt Abbildung des Mittelpunktes gewährleistet. Die räumlichen Flanken des Impulsprofils unterliegen weiteren Phasendifferenzen und sind somit bei

Kontakt mit der Probenoberfläche entweder noch nicht rekomprimiert oder bereits vorher rekomprimiert.

Die durch die Gruppengeschwindigkeitsdispersion (**G**roup **V**elocity **D**ispersion) $\Phi^{(2)} = \frac{d^2\Phi}{d\omega^2}$ erzeugt Verlängerung eines optischen Impulses der Dauer t_0 und spektralen Breite $\Delta\omega$ lässt sich durch

$$\Delta t \approx \sqrt{t_0^2 + (\Phi^{(2)}\Delta\omega)^2} - t_0 \quad (\text{A.7})$$

approximieren. Setzt man hier die GVD des Gitters

$$\Phi^{(2)} = -\frac{\lambda^3}{2\pi c^2 g^2 \cos(\Theta_o)^2} \cdot s, \quad (\text{A.8})$$

wobei $s = \frac{D}{2\cos(\Theta_o)}$ die zusätzliche bzw. fehlende Laufstrecke (bedingt durch die Neigung des Gitters bezüglich der Probennormalen) bezeichnet, so ergibt sich eine zusätzliche Verschmierung der Impulsdauer, welche nahezu linear mit der Probenbreite D wächst.

Die Wahl der optimalen experimentellen Geometrie und der optimalen Winkeldispersion hängt also nicht nur von der notwendigen Schrägstellung, sondern auch von der beleuchteten Probenbreite ab. Es zeigt sich, dass der voran beschriebene Effekt zu einer Korrektur der optimalen Gitterstellung führt, d.h. die optimale Schrägstellung der Impulsfront beträgt für die oben angegebenen Parameter und einem Gitter mit 2000 Strichen pro Millimeter 70.45° anstatt den zunächst ermittelten 71.5° . Die zu erwartende Zeitauflösung bei optimaler Justage der Komponenten beträgt bei einer Probenbreite von 2 mm 950 fs.

A.3 Optischer Nachweis der Schrägstellung

Da die Schrägstellung von Intensitätsfronten oft ein störendes Nebenprodukt bei der Fehljustage optischer Kompressoren in Ultrakurzimpulssystemen ist, wurden einige experimentelle Techniken zum optischen Nachweis solcher Schrägstellungen entwickelt [107, 109, 110, 108]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden solche Experimente in vereinfachter Form durchgeführt. Ziel dieser Experimente war weniger der Nachweis der Schrägstellung als vielmehr die Abschätzung der notwendigen Justagegenauigkeit des optischen Aufbaus. Abbildung A.5 zeigt schematisch ein solches Experiment. Eine mit einer alkoholischen Lösung des Farbstoffes Rhodamin 6G gefüllte Küvette wird von zwei Seiten mit Laserimpulsen bestrahlt. Der Farbstoff fluoresziert nach Anregung durch Zwei-Photonen-Absorption, so dass die räumliche Intensitätsverteilung der Fluoreszenz dort ein Maximum besitzt, wo die Intensitätsmaxima der beiden Impulse sich räumlich überlappen.

Abbildung A.5a zeigt ein Bild der durch zwei in der Küvette kollidierenden Impulse hervorgerufenen Fluoreszenz, wobei der von links einlaufende Impuls in nullter Beugungsordnung von einem Gitter reflektiert wird (dies entspricht grade dem Spie-

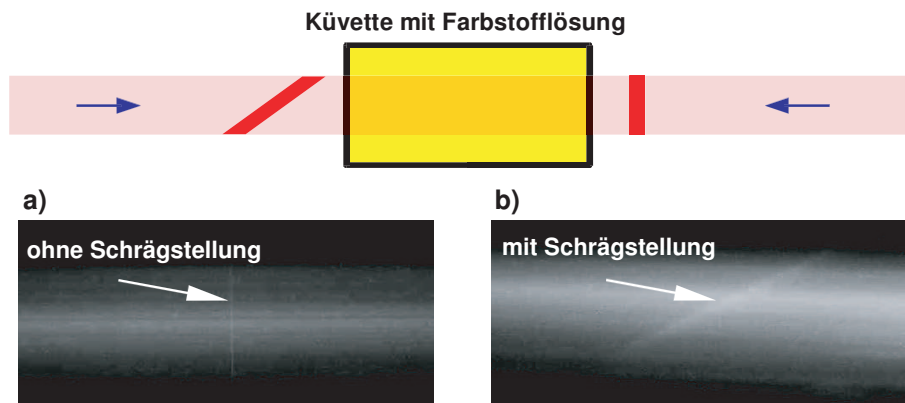


Abbildung A.5: Zur Zwei-Photonen-Fluoreszenz. **a)** Korrelation in 0ter Beugungsordnung (Spiegelreflex) **b)** Korrelation mit schräggestellter Intensitätsfront.

gelreflex des Gitters, bei dem keine Winkeldispersion und somit keine Schrägstellung der Intensitätsfront vorhanden ist). Abbildung A.5b hingegen zeigt die Aufnahme bei Reflexion in erster Beugungsordnung. Deutlich zu erkennen ist die Verkippung des Fluoreszenzmaximums gegenüber der Horizontalen, erzeugt durch die schräggestellte Intensitätsfront des von links einlaufenden Impulses. Ein ähnliches Experiment wurde mit Hilfe der Frequenzverdoppelung in einem nichtlinearen optischen Kristall (BBO) durchgeführt. Im Gegensatz zu dem ersten Experiment muss hier der Überlapp der beiden Impulsfronten genau in der durch den Kristall bestimmten Ebene stattfinden. Zwei optische Impulse laufen von verschiedenen Seiten in den Kristall und erzeugen dort die zweite Harmonische.

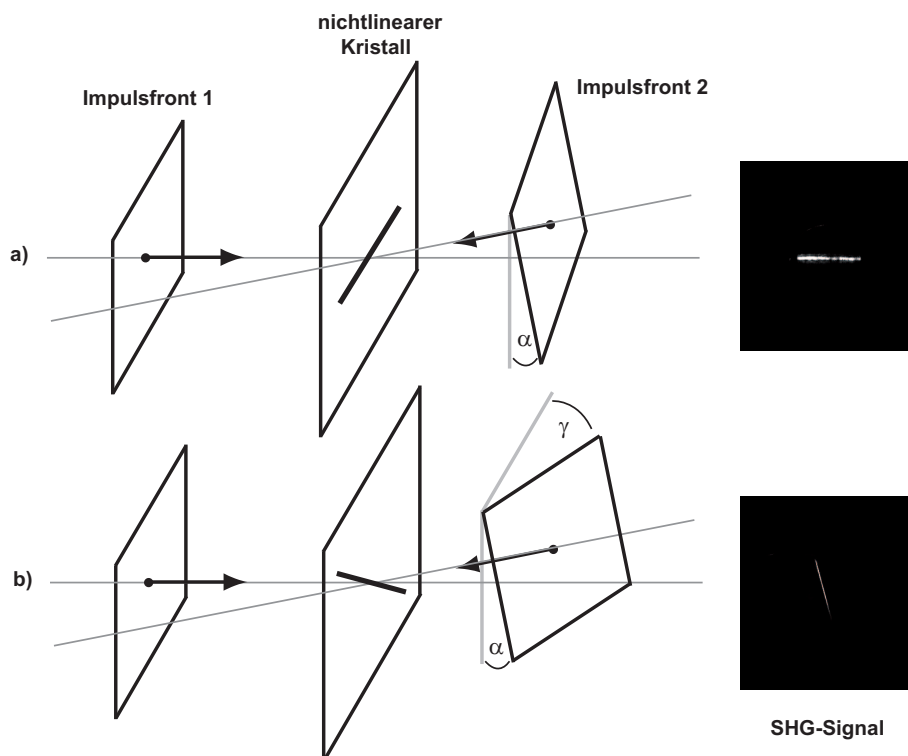


Abbildung A.6: Zum optischen Nachweis mit Hilfe der SHG **a)** ohne Schrägstellung **b)** mit schräggestellter Intensitätsfront.

Der von rechts einlaufenden Impuls ist hierbei zur Horizontalen um einen kleinen Winkel $\alpha \approx 3^\circ$ verkippt, so dass der Überlapp der Intensitätsmaxima der beiden Impulse auf einer Geraden liegt (Abbildung A.6a). Wird die Intensitätsfront des von rechts einlaufenden Impulses nun durch Reflexion an einem Gitter um den Winkel γ gegenüber der Vertikalen gedreht, so überlappen die Intensitätsmaxima an unterschiedlichen vertikalen Positionen und das Kreuzkorrelationssignal dreht sich (Abbildung A.6b).

In den Experimenten zeigte sich, dass - bedingt durch die experimentelle Geometrie - die gemessenen Schrägstellungswinkel sehr unempfindlich gegenüber der exakten Gitterstellung sind. Bewegt man das Gitter um ca. 0.5° aus der optimalen Position, laufen die vom Gitter reflektierten Impulse aus der Abbildungsoptik (dem 4f-Aufbau) heraus, und es lässt sich kein Kreuzkorrelationssignal mehr beobachten. Innerhalb des gegebenen Spielraums von 0.5° ließ sich keine Änderung der Schrägstellung oder der Breite des Korrelationssignals feststellen. Für den Einsatz eines solchen Aufbaus in RHEED-Experimenten ist also keine allzu präzise Justage des Gitterwinkels notwendig. Anders zeigte sich der Aufbau sehr sensibel gegenüber Fehljustage der Abbildungsoptik. Wird die Gitteroberfläche nicht genau durch die Optik abgebildet, kommt es zu keinem Korrelationssignal¹. Die erreichten Spitzenintensitäten sind aufgrund fehlender Rekompensation nicht hoch genug, so dass sich kein ordentliches Korrelationssignal ergibt. Es ist also zwingend notwendig, einen präzise justierten 4f-Aufbau zur Abbildung der Gitteroberfläche zu verwenden.

A.4 UHV-taugliche Elektronenquelle

Die in den vorangegangenen Kapitel dargestellte Elektronenquelle erster Generation ist lediglich zum Einsatz in Hochvakuumumgebungen geeignet und an das TED-

¹Dies wurde in dem SHG-Aufbau festgestellt. Bei der 2-Photonen-Fluoreszenz würde sich das Kreuzkorrelationssignal schlichtweg entlang der horizontalen Achse verschieben

Experiment angepasst. Aus diesem Grunde wurde speziell für die Experimente in RHEED-artiger Geometrie eine neue Elektronenquelle konstruiert. Abbildung A.7 zeigt eine Fotografie der Quelle.

Die Quelle besteht aus einer Stahlkonstruktion, in der Photokathode, Anode und magnetische Linse eingefasst sind. Maßgeblich für die Konstruktion der Quelle waren die in dem RHEED-Experiment der AG Horn-von Hoegen vorhandenen geometrischen Einschränkungen [111]. In dieser Experimentierkammer sind Detektor und Achse der Elektronenquelle um 12 Grad zueinander verkippt. Um die Einfallsrichtung der Elektronen gegenüber dem Detektor und der Probe anpassen zu können, wurde die gesamte Quelle mit einem flexiblen Wellbalg versehen. Durch entsprechen-



Abbildung A.7: Fotografie der UHV-tauglichen Elektronenquelle.

de Neigung der Quelle lässt sich somit der Elektronenstrahl zur Charakterisierung direkt auf dem Detektor oder für RHEED-Experimente in Reflexion von der Probenoberfläche beobachten. Da in der experimentellen Geometrie die Quelle zum Detektor verkippt ist, läuft man nicht Gefahr, die Mikrokanäle des Detektors durch die optischen Impulse zu zerstören (siehe Abschnitt 3.1.2.1). Aus diesem Grund wurde für die Photokathode in dieser Quelle eine 10 nm dicke Goldschicht benutzt. Die Verwendung von Gold als Kathodenmaterial begünstigt die Begrenzung der durch die Geschwindigkeitsdispersion erzeugten Verlängerung der Elektronenimpulsdauer (Abschnitt 2.3). Der Aufbau der Beschleunigungsregion und die Anode gleichen der Quelle erster Generation.

Die magnetische Linse wurde direkt hinter die Anodenplatte befestigt. Im Gegensatz zur Quelle erster Generation wurde hier ein UHV-tauglicher, Kapton(Polyimid)-isolierter Kupferdraht als Spulendraht benutzt. Der nicht abgeschirmte Spalt, durch den die magnetischen Feldlinien hier durchtreten können, wurden gegenüber der Linse erster Generation nur 2 mm breit gewählt. Der optimale Fokussierungsstrom ist hierdurch bei ähnlicher Abbildungsgeometrie mit nur 0.3 A ca. vier mal geringer als der der ersten Generation. Ein an der Linse angebrachtes Thermoelement überwacht die Linsentemperatur während des gesamten Experimentes. Hier konnte - bedingt durch den großflächigen Kontakt zur Aussenkammer - keine nennenswerte Temperaturerhöhung über die Dauer von Stunden nachgewiesen werden. Ebenso ergaben sich durch die weitaus genauere Zentrierung der Linse gegenüber der Anodenplatte weniger Abbildungsfehler. Die erreichte Fokusgröße betrug hier nur rund 290 μm FWHM entgegen der Fokalgröße von rund 500 μm bei der Quelle der ersten Generation.

Zusammenfassung

Die ersten Schritte für zeitaufgelöste Beugungsexperimente in reflektiver oder stark gekreuzter Geometrie sind getan. Eine UHV-taugliche Elektronenquelle mit einer zu erwartenden Impulsdauer von 500 fs ist konstruiert und charakterisiert worden. Die Schrägstellung optischer Intensitätsfronten ist verstanden und optisch nachgewiesen worden. Bei dem Aufbau der optischen Komponenten sind hohe Anforderungen an die Justagegenauigkeit der 4f-Abbildung zu stellen. Die erreichbare Zeitauflösung in Experimenten mit den voran beschriebenen Parametern liegt mit 950 fs knapp unterhalb der Pikosekunden-Grenze. Erste Experimente zum Nachweis dieser Zeitauflösung bedürfen entweder der Beobachtung eines hinreichend schnellen Prozesses oder des räumlich aufgelösten zeitlichen Überlapps beider Impulse (siehe Abschnitt 3.5 oder [13]).

Danke!

Mein ganz besonderer Dank gilt meinen wissenschaftlichen Betreuern, Prof. em. Dr. Dietrich von der Linde und Dr. Ping Zhou, für die intensive Betreuung, den „roten Faden“ und die Ermöglichung dieser Arbeit. Durch die vielen Diskussionen habe ich sehr viel gelernt, nicht zuletzt hinsichtlich meiner „schluderigen“ Ausdrucksweise.

Prof. Dr. Michael Horn-Von Hoegen und Prof. Dr. Stefan Thomae danke ich für die Begutachtung dieser Arbeit und die damit verbundenen Mühen.

Dr. Ivan Rajkovic danke ich für die langjährige, gute Zusammenarbeit bei dem Aufbau des Experimentes. Vier Augen sehen manchmal mehr als zwei ... oder auch nicht!

Dr. Anja Hanisch-Blicharski, Simone Möllenbeck und Paul Schneider danke ich für die nette und lustige Zusammenarbeit bei den Vorbereitungen der RHEED-Experimente. Es wird funktionieren! Anja danke ich zudem für die „last-minute“-Korrekturen an dieser Arbeit.

Diese Arbeit wäre nicht ohne die technische und organisatorische Unterstützung von Doris Steeger, Michael Bieske, Kay Eibl und Rosa Brauckmann möglich gewesen. Danke für die prompten Reparaturen, die verlängerten Dienstverträge, und den unermüdlichen Kampf gegen das Bestell- und Inventarisierungssystem!

Dr. Klaus Sokolowski-Tinten und Dr. Alexander Tarasevitch danke ich für die vielen Diskussionen und die ein oder andere Nachhilfestunde in den Grundlagen der Physik.

Sathyainkara Balendra, Paul Schneider und Thorsten Brazda haben als studentische Hilfskräfte viele kleine und große Arbeiten für mich übernommen. Danke!

Die in dieser Arbeit verwendeten Metallfilme wurden von Oliver Posth, Christoph Hassel und Prof. em. Dr. Günter Dumpich hergestellt. Die epitaktischen Wismut-Schichten verdanke ich Thomas Payer und Dr. Frank Meyer-zu Heringdorf. Hierfür Danke!

Für die vielen netten Kaffeepausen, gemeinsame Essen und netten Abende danke ich Dr. Christian Bobisch, Matthieu Nicoul, Dr. Oliver Heinz, Dr. Stephan Kähle, Dr. Amin Bannani, Hatice Karacuban, Mark Kaspers, Dr. Ivan Rajkovic, Dr. Nikola Stojanovich, Jens Wieczorek, Alexander Bernhart, Manfred Lange, Dr. Markus Fendrich, Dr. Uladzimir Shymanovich, Wei Lu und Johannes Schaffert. Ich hoffe, ich habe niemanden vergessen ...

Ohne Moos nix los ... Daher gilt mein Dank auch dem Sonderforschungsbereich 616 für die finanzielle Unterstützung dieses Projektes.

Meinen Eltern danke ich für die uneingeschränkte (nicht zuletzt finanzielle) Unterstützung und das grenzenlose Vertrauen, das sie immer in mich hatten.

Meiner Freundin Katja danke ich für die langjährige Unterstützung, den „Blick von außen“ und das Ertragen mancher schlechter Launen und tiefer seelischer Krisen :). Ihr widme ich diese Arbeit.

Literaturverzeichnis

- [1] Williamson, S. „*Time-Resolved Laser-Induced Phase Transformation in Aluminum*“, Phys. Rev. Lett. **52** (1984)
- [2] Siwick, B. J. „*An Atomic-Level View of Melting Using Femtosecond Electron Diffraction*“, Science **302** (2003)
- [3] Shorokhov, D. „*4D Electron Imaging: Principles and Perspectives*“, Phys. Chem. Chem. Phys. **10** (2008)
- [4] Baum, P. „*4D Visualization of Transitional Structures in Phase Transformations by Electron Diffraction*“, Science **318** (2007)
- [5] Oudheusden, T. van „*Electron source concept for single-shot sub-100 fs electron diffraction in the 100 keV range*“, J. of Appl. Phys. **102** (2007)
- [6] Veisz, L. „*Hybrid dc-ac electron gun for fs-electron pulse generation*“, New J. of Phys. **9** (2007)
- [7] Hommelhoff, P. „*Ultrafast Electron Pulses from a Tungsten Tip Triggered by Low-Power Femtosecond Laser Pulses*“, Phys. Rev. Lett. **97** (2006)
- [8] Hebeisen, C.T. „*Grating enhanced ponderomotive scattering for visualization and full characterization of femtosecond electron pulses*“, Opt. Exp. **16** (2008)
- [9] Liu, Y. „*Ponderomotive scattering of electrons and its application to measure the pulse duration of ultrafast electron beams*“, J. of Appl. Phys. **103** (2008)

- [10] Reckenthaeler, P. „*Proposed method for measuring the duration of electron pulses by attosecond streaking*“, Phys. Rev. Lett. **77** (2008)
- [11] Fortsetzungsantrag des SFB 616, S.270ff (Januar 2009)
- [12] Baum, P. „*Attosecond electron pulses for 4D diffraction and microscopy*“, PNAS **104** (2007)
- [13] Baum, P., „*Breaking resolution limits in ultrafast electron diffraction and microscopy*“, PNAS **103** (2006)
- [14] Yang, D.-S. „*4D Electron Diffraction Reveals Correlated Unidirectional Behavior in Zinc Oxide Nanowires*“, Science **321** (2008)
- [15] Gedik, N. „*Nonequilibrium Phase Transitions in Cuprates Observed by Ultrafast Electron Crystallography*“, Science **316** (2007)
- [16] Hanisch, A. „*Thermal response of epitaxial thin Bi films on Si(001) upon femtosecond laser excitation studied by ultrafast electron diffraction*“, Phys. Rev. B **77** (2008)
- [17] Shymanovich, U. „*Direct observation of ultrafast atomic motion using time-resolved X-ray diffraction*“, Dissertation, Univ. Duisburg-Essen (2008)
- [18] Park, H. „*Direct and real-time probing of both coherent and thermal lattice motions*“, Solid State Comm. **136** (2005)
- [19] Harb, M. „*Carrier Relaxation and Lattice Heating Dynamics in Silicon Revealed by Femtosecond Electron Diffraction*“, J. Phys. Chem. B **110** (2006)
- [20] Rousse, A. „*Efficient $K\alpha$ X-ray source from femtosecond laser-produced plasmas*“, Phys. Rev. E **50** (1994)
- [21] Feurer, T. „*An incoherent sub-picosecond X-ray source for time-resolved X-ray diffraction Experiments*“, Appl. Phys. B **72** (2001)

-
- [22] Anisimov, S.I. „*Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses*“, Sov. Phys. JETP **39** (1974)
- [23] Feenstra, J.S. „*Ultrafast Electron Diffraction: Direct Determination of Structural Dynamics of Molecular Excited States*“, Dissertation, California Institute of Technology Pasadena, California (2006)
- [24] Walcher, W. „*Praktikum der Physik*“, S.35, Teubner Studienbücher, Stuttgart (1985)
- [25] Edelstein, D.C. „*Rapid programmable 300 ps optical delay scanner and signal-averaging system for ultrafast measurements*“, Rev. Sci. Instr. **62** (1991)
- [26] Janzen, A. „*Ultrafast electron diffraction at surfaces after laser excitation*“, Surf. Sci. **600** (2006)
- [27] Williamson, J. C. „*Ultrafast electron diffraction. Velocity mismatch and temporal resolution in crossed-beam experiments*“, Chem. Phys. Lett. **209** (1993)
- [28] Park, H. „*Synchronization of femtosecond laser and electron pulses with subpicosecond precision*“, Rev. Sci. Instr. **76** (2005)
- [29] Dolocan, A. „*Electron-Photon Pulse Correlator Based on Space-Charge Effects in a Metal Pinhole*“, Jap. J. of Appl. Phys. **45** (2006)
- [30] Williams, D.B. „*Transmission Electron Microscopy : A Textbook for Materials Science*“, Plenum Press, New York and London (1996)
- [31] Seah, M.P. „*Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: A Standard Data Base for Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids*“, Surf. and Interf. Analysis **1** (1979)
- [32] Alexander, H. „*Physikalische Grundlagen der Elektronenmikroskopie*“, Teubner Studienbücher, Stuttgart (1997)

- [33] Larson, B.C. „*Nanosecond resolution time-resolved x-ray study of silicon during pulsed-laser irradiation*“, J. Mat. Res. **1** (1986)
- [34] Seah, M.P. „*Investigation of amorphous materials by electron diffraction - The effects of multiple scattering*“, Ultramicrosc. **26** (1988)
- [35] Siwick, B.J. „*Ultrafast electron optics: Propagation dynamics of femtosecond electron packets*“, J. of Appl. Phys. **92**(3) (2002)
- [36] Ashcroft, N.W. „*Festkörperphysik, 2. Aufl.*“, Oldenbourg Verlag, München und Wien (2005)
- [37] Fann, W. S. „*Direct measurement of nonequilibrium electron-energy distributions in subpicosecond laser-heated gold films*“, Phys. Rev. Lett. **68** (1992)
- [38] von der Linde, D. „*Raman Scattering from Nonequilibrium LO Phonons with Picosecond resolution*“, Phys. Rev. Lett. **44** (1980)
- [39] Lisowski, M. „*Ultra-fast dynamics of electron thermalization, cooling and transport effects in Ru(001)*“, Appl. Phys. A **78** (2004)
- [40] Qian, B.-L. „*Comment on „Ultrafast electron optics: Propagation dynamics of femtosecond electron packets“*“, J. of Appl. Phys. **94** (2003)
- [41] Wu, A.Q. „*Coupling of ultrafast laser energy to coherent optical phonons in bismuth*“, Appl. Phys. Lett. **90** (2007)
- [42] Brorson, S.D. „*Femtosecond Electronic Heat-Transport-Dynamics in Thin Gold films*“, Phys. Rev. Lett **59** (1987)
- [43] Brorson, S.D. „*Femtosecond Room-Temperature Measurement of the Electron-Phonon Coupling constant λ in Metallic Superconductors*“, Phys. Rev. Lett **64** (1990)
- [44] Eesley, G. L. „*Generation of nonequilibrium electron and lattice temperatures in copper by picosecond laser pulses*“, Phys. Rev. Lett **33** (1986)

-
- [45] Suarez, C. „*Dynamics and Transport of Electronic Carriers in Thin Gold Films*“, Phys. Rev. Lett **75** (1995)
- [46] Siwick, B.J. „*Response to Comment on „Ultrafast electron optics: Propagation dynamics of femtosecond electron packets“*“, J. of Appl. Phys. **94** (2003)
- [47] Qiu, T. Q. „*Short-Pulse Laser Heating on Metals*“, Int. J. Heat Mass Transfer **35** (1992)
- [48] Lisowski, M. „*Elektronen- und Magnetisierungsdynamik in Metallen untersucht mit zeitaufgelöster Photoemission*“, Dissertation, Freie Universität Berlin (2005)
- [49] Jiang, L. „*Improved Two-Temperature Model and Its Application in Ultrashort Laser Heating of Metal Films*“, J. of Heat Transf. **127** (2005)
- [50] Rogowski, W. „*Die elektrische Festigkeit am Rande des Plattenkondensators.*“, Electrical Eng. **12** (1923)
- [51] Rogowski, W. „*Ebene Funkenstrecke mit richtiger Randausbildung.*“, Electrical Eng. **16** (1926)
- [52] Burle Industries Inc. Customer Information Sheets (2005)
- [53] Palik, E.D. „*Handbook of optical constants*“, Academic Press (1998)
- [54] Aeschlimann, M. „*A Picosecond electron Gun for surface analysis*“, Rev. Sci. Instrum. **66** (1995)
- [55] Dweydari, A.W. „*Work function measurements on (100) and (110) surfaces of silver*“, Physica Status Solidi **27** (1975)
- [56] Cao, J. „*Femtosecond electron diffraction for direct measurement of ultrafast atomic motions*“, Appl. Phys. Lett **83** (2003)
- [57] Park, H. „*Mechanism of coherent acoustic phonon generation under nonequilibrium conditions*“, Phys. Rev. B **72** (2005)

- [58] Park, H. „*Direct and real-time probing of both coherent and thermal lattice motions*“, Solid State Comm. **136** (2005)
- [59] Siwick, B.J. „*An Atomic-Level View of Melting Using Femtosecond Electron Diffraction*“, Science **302** (2003)
- [60] Siwick, B.J. „*Femtosecond Electron Diffraction Studies of Strongly Driven Structural Phase Transitions*“, Chem. Phys. **299** (2004)
- [61] Harb, M. „*Carrier Relaxation and Lattice Heating Dynamics in Silicon Revealed by Femtosecond Electron Diffraction*“, J. Phys. Chem. B **110** (2006)
- [62] Harb, M. „*Electronically Driven Structure Changes of Si Captured by Femtosecond Electron Diffraction*“, Phys. Rev. Lett. **100** (2008)
- [63] Rajkovic, I. „*Electron-Phonon energy transfer in Bi observed by time resolved electron diffraction*“, Ultrafast Phaenomena XVI, Springer Series in Chemical Physics (im Druck)
- [64] Rajkovic, I., „*Ultrafast Electron Diffraction Studies of Optically Excited Thin Bismuth Films*“, Dissertation, Univ. Duisburg-Essen (2008)
- [65] Cavalieri, A.L. „*Clocking Femtosecond X Rays*“, Phys. Rev. Lett **94** (2005)
- [66] Williamson, J.C., Dissertation, California Institute of Technology Pasadena, California (1997)
- [67] Siwick, B.J. „*Femtosecond Electron Diffraction Studies of strongly-driven Structural Phase Transitions*“, Phd Thesis, University of Toronto (2004)
- [68] Ernstorfer, R. „*Atomic view of the photoinduced collapse of gold and bismuth*“, Ultrafast Phaenomena XVI, Springer Series in Chemical Physics (im Druck)
- [69] El-Kareh, A.B. „*Electron Beams, Lenses and Optics (Vol.1)*“, Academic Press, New York and London (1970)

-
- [70] Großer, J. „*Einführung in die Teilchenoptik*“, Teubner Verlag, Stuttgart (1983)
- [71] Payer, Th. „*Ultrathin epitaxially grown bismuth(111) membranes*“, Appl. Phys Lett. **93** (2008)
- [72] Demtröder, W. „*Experimentalphysik 3 : Atome, Moleküle und Festkörper, 2. Aufl.*“, Springer, Heidelberg (2000)
- [73] Reimer, L. „*Transmission Electron Microscopy*“, Springer Series in Optical Sciences Vol. 26, Heidelberg (1984)
- [74] Kittel, Ch. „*Einführung in die Festkörperphysik, 12. Aufl.*“, R. Oldenburg, München (1999)
- [75] Allen, P.B. „*Theory of thermal relaxation of electrons in metals*“, Phys. Rev. Lett. **59** (1987)
- [76] Online-Datenbank „*WebElements Periodic Table of the Elements*“, <http://www.webelements.com> (Stand November 2008)
- [77] Rethfeld, B. „*Ultrafast dynamics of nonequilibrium electrons in metals under femtosecond laser irradiation*“, Phys. Rev. B **65** (2002)
- [78] Hohlfeld, J. „*Electron and lattice dynamics following optical excitation of metals*“, Chem. Phys. **251** (2000)
- [79] Elsayed-Ali, B. „*Time-Resolved Observation of Electron-Phonon Relaxation in Copper*“, Phys. Rev. Lett. **58** (1987)
- [80] Lin, Z. „*Electron-phonon coupling and electron heat capacity of metals under conditions of strong electron-phonon nonequilibrium*“, Phys. Rev. B **77** (2008)
- [81] Boersch, H. „*Temperaturabhängigkeit der Transparenz dünner Schichten für schnelle Elektronen*“, Z. Phys. **180** (1964)

- [82] Janzen, A. „*A pulsed electron gun for ultrafast electron diffraction at surfaces*“, Rev. Sci. Instr. **78** (2007)
- [83] Kammler, M. „*Low energy electron diffraction of epitaxial growth of bismuth on Si(111)*“, Surf. Science **576** (2005)
- [84] Private Kommunikation mit German Sciaini, Dwayne Miller Group, Toronto, Kanada (2008)
- [85] Hofmann, Ph. „*The surfaces of bismuth: Structural and electronic properties*“, Prog. in Surf. Science **81** (2006)
- [86] Bernhart, A. „*Transmission ballistischer Elektronen und Löcher*“, Diplomarbeit, Univ. Duisburg-Essen (2008)
- [87] Johnson, S.L. „*Nanoscale Depth-Resolved Coherent Femtosecond Motion in Laser-Excited Bismuth*“, Phys. Rev. Lett. **100** (2008)
- [88] Ogrin, Y.F. „*Observation of quantum size effects in thin bismuth films*“, JETP Letters **3** (1966)
- [89] Lutsii, V.N. „*Features of optical absorption of metallic films in region where metal turns into a dielectric*“, JETP Letters **2** (1965)
- [90] Sandomirskii, V.B. „*Quantum size effects in a semimetal film*“, JETP Letters **25** (1967)
- [91] Komnik, Y.F. „*Some features of the temperature dependence of the resistance of thin bismuth films*“, Zhurnal Eksperimentalnoi I Teoreticheskoi Fiziki USSR **2** (1971)
- [92] Komnik, Y.F. „*Kinetic Properties of thin bismuth films*“, Fizika Nizkikh Temperatur USSR **1** (1975)
- [93] Walter, G. „*Handbook of Optics*“, Optical Society of America (1978)

-
- [94] Hoffmann, C.A. „*Semimetal-to-semiconductor transition in bismuth thin films*“, Phys. Rev. B **48** (1993)
- [95] Chu, H.T. „*Comment on „Semimetal-to-semiconductor transition in bismuth thin films*““, Phys. Rev. B **51** (1995)
- [96] Sokolowski-Tinten, K. „*Femtosecond X-ray measurement of coherent lattice vibrations near the Lindemann stability limit*“, Nature **422** (2003)
- [97] Fritz, D.M. „*Ultrafast Bond Softening in Bismuth: Mapping a Solid's Interatomic Potential with X-rays*“, Science **315** (2007)
- [98] Hase, M. „*Dynamics of coherent phonons in bismuth generated by ultrashort laser pulses*“, Phys. Rev. B **58** (1998)
- [99] DeCamp, M.F. „*Dynamics and coherent control of high-amplitude optical phonons in bismuth*“, Phys. Rev. B **64** (2001)
- [100] Wu, A.Q. „*Coupling of ultrafast laser energy to coherent phonons in bismuth*“, Appl. Phys. Lett. **90** (2007)
- [101] Boschetto, D. „*Lifetime of optical phonons in fs-laser excited bismuth*“, Appl. Phys. A **92** (2008)
- [102] Murray, E.D. „*Effect of lattice anharmonicity on high-amplitude phonon dynamics in photoexcited bismuth*“, Phys. Rev. B **72** (2005)
- [103] Menendez, J. „*Temperature dependence of the first-order Raman scattering by phonons in Si, Ge, and α -Sn: Anharmonic effects*“, Phys. Rev. B **29** (1984)
- [104] Bor, Z. „*Group Velocity Dispersion in Prisms and its Application to Pulse Compression and Travelling-Wave Excitation*“, Opt. Comm. **54** (1985)
- [105] Bor, Z. „*Femtosecond pulse front tilt caused by angular dispersion*“, Opt. Eng. **32** (1993)

- [106] Hebling, J. „*Derivation of the pulse front tilt caused by angular dispersion*“, Opt. and Quant. El. **28** (1996)
- [107] Akturk, S. „*Measuring pulse-front tilt in ultrashort pulses using GRENOUILLE*“, Opt. Exp. **11** (2003)
- [108] Sharma, A. K. „*Measuring pulse-front tilt in ultrashort pulse laser beams without ambiguity of its sign using single-shot tilted pulse-front autocorrelator*“, Opt. Exp. **14** (2006)
- [109] Figueira, G. „*Mirrorless single-shot tilted-pulse-front autocorrelator*“, J. Opt. Soc. Am. B **22** (2005)
- [110] Sacks, J. „*Adjusting pulse-front tilt and pulse duration by use of a single-shot autocorrelator*“, Opt. Lett. **26** (2001)
- [111] Hanisch-Blicharski, A. „*Ultraschnelle Elektronenbeugung an Oberflächen zur Untersuchung des ballistischen Wärmetransports in nanoskaligen Heterosystemen*“, Dissertation, Univ. Duisburg-Essen (eingereicht)